BIJDRAGE TOT DE KENNIS



VAN

# HET ONTSTAAN EN DE CHEMISCHE CONSTITUTIE

DER

# ZOOGENAAMDE TERPEENHARSEN.

---

ACADEMISCH PROEFSCHRIFT

DOOR

**A. P. N. FRANCHIMONT.**

LEIDEN. — P. SOMERWIL.
1871.

BIJDRAGE TOT DE KENNIS

VAN

# HET ONTSTAAN EN DE CHEMISCHE CONSTITUTIE

DER

ZOOGENAAMDE TERPEENHARSEN.

# BIJDRAGE TOT DE KENNIS

VAN

# HET ONTSTAAN EN DE CHEMISCHE CONSTITUTIE

DER

# ZOOGENAAMDE TERPEENHARSEN.

---

AKADEMISCH PROEFSCHRIFT,

TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD VAN

Doctor in de Wis- en Natuurkunde,

AAN DE HOOGESCHOOL TE LEIDEN,

OP GEZAG VAN DEN RECTOR MAGNIFICUS

Dr. L. W. E. RAUWENHOFF,

HOOGLEERAAR IN DE FACULTEIT DER GODGELEERDHEID.

OP VRIJDAG DEN 24sten MAART 1871, DES NAMIDDAGS TE 3 UREN,

IN HET OPENBAAR TE VERDEDIGEN

DOOR

**ANTOINE PAUL NICOLAS FRANCHIMONT,**

GEBOREN TE LEIDEN.

LEIDEN. — P. SOMERWIL.
1871.

AAN DE NAGEDACHTENIS

VAN

MIJNEN VADER

EN AAN

MIJNE MOEDER.

Wanneer men, zoo als ik, genoodzaakt is zijn verblijf aan de Academie zoo veel mogelijk te bekorten, dan heeft men behoefte aan de leiding en hulp van hen, die op een meer onafhankelijk standpunt zijn geplaatst. Die hulp heb ik ruimschoots ondervonden van U, Professoren der Wis- en Natuurkundige Faculteit. U, ieder in 't bijzonder, hier openlijk mijnen dank te betuigen, zou zeker geen bewijs zijn mijner dankbaarheid en U m. i. geene zelfvoldoening schenken. Toch hoop ik later in staat te zullen zijn, U mijne dankbaarheid te toonen, door van nu aan zelfstandig voort te gaan op den weg, door Uw onderderwijs mij voorbereid.

Hetzelfde zeg ik tot U, die, hoewel geene professoren, toch tot mijne vorming hebt bijgedragen.

Een verzoek nog aan U allen, bij het verlaten dezer Hoogeschool, onthoudt mij ook voortaan Uwe welwillende hulp niet en blijft mij Uwe vriendschap schenken.

# INHOUD.

# VOORREDE.

---

Voor hem, die zich in den tegenwoordigen tijd meer bepaaldelijk aan het chemische gedeelte der natuurwetenschap gaat wijden, is dunkt mij dat gedeelte, 't welk gewoonlijk organische chemie genaamd wordt, wel het meest aantrekkelijke. Niet onnatuurlijk toch is het, dat men er naar verlangt ook iets, zij het dan ook weinig, bij te dragen tot vermeerdering onzer kennis op dit gebied; want, niettegenstaande de groote vorderingen der laatste jaren, blijft er nog veel, ja oneindig veel, na te sporen overig. Het is juist dit gedeelte der wetenschap dat, door zijn verbazenden vooruitgang, de oorzaak is geworden van het ontstaan maar ook van den val van verschillende theorieën; het is, zooals een geleerd schrijver zich heeft uitgedrukt, de rijke bron voor chemische philosophie.

Reeds bij het eerste betreden van dit gebied treft ons de menigte der verbindingen, die uit zulk een gering aantal grondstoffen kunnen worden opgebouwd, niet minder dan de talrijke isomerieën, waardoor wij er, als van zelf, toe gebracht worden na te denken over de innerlijke constitutie der verbindingen; daar waarschijnlijk toch alleen op eene andere samenvoeging der atomen die wijziging van eene of meerdere eigenschappen zal berusten.

Sints de invoering der synthese door Berthelot en vooral door de schoone onderzoekingen van Kékulé is een nauwere samenhang ontdekt tusschen verschillende leden van reeds be-

staande reeksen en tusschen de verschillende reeksen onderling; maar nog zijn er vele openstaande plaatsen, die moeten aangevuld worden, zoowel in als tusschen die reeksen; nieuwe reeksen zullen dus nog moeten ontdekt worden, die den samenhang verduidelijken, reeksen wier bestaan men tot nog toe vermoeden, maar niet aantoonen kan. Tot dit laatste iets te kunnen bijdragen was de hoop, die ik koesterde bij den aanvang van de vervaardiging van dit proefschrift. Ik koos daartoe eene groep van ligchamen, die onder den algemeenen term van *harsen* bekend zijn en eenige kenschetsende eigenschappen gemeen hebben, maar wier onderling verband nog niet uitgemaakt en wier plaats in het chemische systeem nog niet bepaald is.

Het veelvuldig voorkomen van harsen in de planten, de toepassing, die zij vinden in de geneeskunde en in de nijverheid, het belang, dat zij wellicht kunnen hebben voor de chemie en plantenphysiologie, de weinig grondige kennis, die men tot nog toe van die stoffen heeft, de gebrekkige en onvoldoende methoden, die tot hun onderzoek in het werk zijn gesteld, dit alles moge voldoende de keus dezer stoffen tot onderwerp mijner dissertatie rechtvaardigen.

Reeds eene halve eeuw geleden klaagde Unverdorben er over, dat deze stoffen geene eigenlijke plaats in het chemische systeem innamen, maar bij wijze van aanhangsel behandeld werden en hij trachtte, doch te vergeefs, er eenige verbetering in te brengen.

Later schijnt men die stoffen óf wegens de moeielijkheid aan hun onderzoek verbonden, óf omdat men ze niet belangrijk genoeg oordeelde, meer veronachtzaamd te hebben, althans de kennis er van is sedert dien tijd niet zoo veel vooruitgegaan, als wel verwacht kon worden. Ik voor mij hield deze stoffen voor zeer belangrijk; de verbindingen toch, die men er uit heeft afgezonderd, hebben allen iets eigenaardigs, iets dat mij een algemeenen samenhang en eene eigene plaats in het chemische systeem voor hen vermoeden deed, welke hun echter tot nog toe niet was aangewezen, omdat men, zoodra bij de eene of andere bewerking *harsachtige* stoffen gevormd worden, het onderzoek staakt en zich vergenoegt met

de vermelding er van. Eene *harsachtige* stof is een paria in het oog der meeste chemici. Zij worden echter zoo menigvuldig en bij zulke verschillende reacties gevormd, dat ik er onwillekeurig toe kwam aan die stoffen meer gewicht te hechten, dan men tot nog toe deed. Zij schenen mij toe overgangen te zullen vormen tusschen bekende reeksen van verbindingen en, juist het bestudeeren van overgangen is, in de chemie zoowel als in alle andere natuurwetenschappen, het meest geschikt om samenhang te brengen in verspreide waarnemingen.

Een gedeelte der harsen, dat ook gomharsen genaamd wordt, was onlangs door Hlasiwetz onderzocht en deze had daaruit zeer belangrijke verbindingen bereid; met deze gomharsen vermengd kwamen evenwel altijd echte harsen (terpeenharsen) voor, die hij niet verder onderzocht, daar zij aan zijne methode (smelten met kalium-hydroxyl) weêrstand boden, en juist deze waren het, die ik wilde bestudeeren.

Men beschouwt deze meestal als in verband staande met een koolwaterstof van de empirische formule $C_{10}H_{16}$ of een veelvoud hiervan en men schrijft hun ontstaan daaruit aan oxydatie toe. Om hieromtrent eenige zekerheid te hebben, die mijns inziens niet bestaat, als men let op de groote hoeveelheid hars, in vergelijking van de geringe hoeveelheid aetherische olie, in de harsgevende planten en men daarbij bedenkt, dat bij oxydatie der zoogenaamde aetherische oliën, b.v. aan de lucht, slechts weinig ontstaat van eene stof die op hars gelijkt, besloot ik tevens het ontstaan in de planten na te gaan. Kon ik toch vinden, waaruit en hoe zij ontstaan of ook, indien zij nog verder omgezet worden, waarin, dan zou ik wellicht dit proces kunnen nabootsen en den samenhang daardoor ophelderen. Dit gedeelte van het onderzoek, hoewel meer botanisch, was zeker niet het minst boeiende; hierbij heeft de Hoogleeraar Suringar mij de behulpzame hand geboden en daardoor heeft het tevens zeer gestrekt tot vermeerdering mijner kennis van de anatomie en physiologie der planten.

Wat het chemische gedeelte aangaat, vele vragen deden zich aan mij voor b.v. Staan de zoogenaamde terpeenharsen werkelijk

in verband met de terpenen of zijn de analysen, zooals wel eens beweerd is, alleen daarop berekend om steun te geven aan de vooropgezette oude meening, dat zij daaruit ontstaan? Zijn de natuurlijke harsen bepaalde verbindingen of mengsels; of zijn het verbindingen geweest die door de lucht gedeeltelijk ontleed zijn? Zijn het wellicht stoffen, die in een toestand van voortdurende oxydatie verkeerende, alleen daartegen beschut worden door het ontstane oxydatieproduct zelf, evenals bij zink of passief ijzer het geval is? Tot welke bekende klasse van organische verbindingen kan men hen of hunne voornaamste bestanddeelen brengen en is hunne plaats, even als voor de terpenen wordt aangenomen, tusschen de vetreeks en aromatische reeks in? En eindelijk, is er eene algemeene methode aan te geven die men zou kunnen volgen om eenige der vorige vragen op te lossen, en zoo een onderzoek te leveren dat meer licht verspreidt over hunne constitutie dan men tot nog toe heeft?

Ik koos mij als voorwerpen tot onderzoek drie natuurlijke harsen, van verschillende planten-familiën afkomstig, in de hoop, als ik in mijn onderzoek naar wensch slaagde, daaruit eenige gevolgtrekkingen te mogen afleiden voor de overige.

De eerste was Dammar, afkomstig van eene plant uit de familie der Coniferen, onderafdeeling Abietineeën; de tweede Elemi, afkomstig van eene plant uit de familie der Terebinthaceeën, onderafdeeling Burseraceeën; de derde Anime, afkomstig van eene plant uit de familie der Leguminosen, onderafdeeling Papilionaceeën.

Ik bemerkte evenwel al spoedig dat, hetgeen ik mij had voorgesteld, een onderwerp was van te grooten omvang om in den korten tijd, dien ik voor mijn academisch proefschrift besteden kon, geheel te worden afgewerkt, te meer daar vele omstandigheden zoo ook de politieke toestand van Europa mij hinderlijk waren in het verkrijgen van de benoodigde instrumenten en chemicaliën, die, als men de laatsten allen zelf bereiden wil, veel tijd vereischen niet alleen, maar dikwijls niet zoo goed uitvallen als wanneer zij in het groot bereid worden. Daar het echter een zeer leerzaam en zeer aantrekkelijk onderwerp was, kon ik het niet opgeven, maar

besloot, na ongeveer een jaar er aan gewerkt te hebben, de alsdan verkregen resultaten, al mogt het mij dan ook niet gelukt zijn mijn onderwerp zóó volledig af te werken als ik mij aanvankelijk had voorgesteld, te beschrijven en dit voor proefschrift te gebruiken.

Ten einde aan dit geschrift geen te grooten omvang te geven, zal ik hoofdzakelijk alleen de proeven op Dammar vermelden en die op Elemi en Anime aan 't slot vergelijkenderwijze aanvoeren, in de hoop dat later mijne werkzaamheden mij zullen veroorloven dit onderwerp verder voort te zetten en de aangegevene methode ook op andere harsen toe te passen.

Het meerendeel mijner proeven is, zooals ik te laat bemerkt heb, met eene te geringe hoeveelheid genomen om de ontstane producten, wier zuivering zeer lastig is, omdat ik geene gekristalliseerde verbindingen verkreeg, zóó te onderzoeken, dat ik identiteit met bekende stoffen kon aantoonen. Ook bleek het meermalen dat sommigen dier producten niet zeer constant waren, waardoor zij gedurende de zuivering veranderden, althans naar hunne verhouding tegenover oplosmiddeen te oordeelen.

Moge de vermelding mijner resultaten ook anderen opwekken hunne krachten aan dit uitgebreide onderwerp te beproeven en zoo de wetenschap vooruit te brengen, dan zou ik mij eenigszins beloond kunnen achten voor de besteedde moeite.

Nog zij het mij vergund hier eene tegenwerping te wederleggen, die men tegen dit proefschrift zou kunnen inbrengen, namelijk deze: dat het beter geweest zou zijn ééne verbinding geheel te onderzoeken en te beschrijven, dan velen gedeeltelijk. Men houde evenwel in het oog, dat het niet mijne bedoeling was nieuwe verbindingen te ontdekken en te beschrijven, maar eene beschouwing gegrond op eigen waarnemingen te leveren omtrent de constitutie der zoogenaamde terpeenharsen; eene dergelijke beschouwing nu kan niet op de waarneming van één feit, maar moet op die van velen, met een bepaald doel verricht en in onderling verband staande, berusten.

Hoe dieper ik indrong in de studie der organische chemie in

't algemeen en meer bijzonder in die van dit onderwerp, des te meer leerde ik inzien, dat veel van het schijnbaar groote materiaal, door onze voorgangers verzameld en bewerkt, niet is wat het schijnt, dikwijls als ballast kan worden weggeworpen en zelden onvoorwaardelijk mag worden aangenomen. In 't algemeen zijn hunne opgaven zeer onvolledig, bovendien spreken de verschillende onderzoekers elkander dikwijls tegen, zoodat eene herhaling hunner proeven, als men de door hen verkregen uitkomsten gebruiken wil, bepaald noodig is. Daarbij komt nog, dat de waargenomen feiten meestal niet die zijn, welke men kennen moet om over de constitutie te kunnen oordeelen, en vandaar dat ik mij beijverde vooreerst die feiten te verzamelen, die mij hiertoe het meest geschikt voorkwamen. In hoeverre ik hierin geslaagd ben, laat ik aan de goedgunstige beoordeeling over van hen, die wellicht door meerdere ondervinding helderder inzichten hebben verkregen dan men billijkerwijze, voor 't oogenblik althans, van mij verwachten kan.

De rijke bibliotheek van mijnen Promotor, den Hoogleeraar A. H. v. d. Boon Mesch waartoe Z. H. Gel. mij, evenals reeds zoovelen vóór mij, ten allen tijde den toegang verleende, stelde mij in staat na te gaan, hoe men van de vroegste tijden af over deze stoffen gedacht en geschreven heeft. Tevens ben ik, zoo als uit het vervolg van dit geschrift voldoende blijken zal, door Z. H. Gel. zooveel mogelijk in staat gesteld de resultaten van vroegere onderzoekers, niet alleen uit hunne geschriften maar ook proefondervindelijk na te gaan, vóór ik mijne eigene onderzoekingen begon, waartoe Z. H. Gel. mij welwillend het gebruik van zijn eigen laboratorium heeft afgestaan.

---

## INLEIDING.

---

De naam *resina* 1) werd door de ouden gegeven aan enkele verdikte vochten, die uit sommige pijnboomen vloeiden en in de geneeskunde gebruikt werden.

Dioscorides spreekt er reeds van en ook Plinius 2), die echter het woord *resina* nu eens uitsluitend voor pijnhars, dan weder als een collectiefnaam gebruikt, want hij zegt dat er twee soorten van zijn: droge en vloeibare. Tot de eersten brengt hij die uit Pinus en Picea, tot de laatsten die uit Terebinthus, Larix, Lentiscus (mastich) en Cupressus. Eene behoorlijke definitie geeft hij er niet van; alleen vond ik als algemeene eigenschap opgegeven, dat alle hars oplosbaar is in olie.

De aandacht der chemici trokken de harsen weinig of niet, vóór het eind der 17[de] en het begin der 18[de] eeuw.

Boyle vermeldt de gewone pijnhars, maar zonder eenige beschrijving der eigenschappen. Evenmin vond ik afdoende kenmerken vermeld bij Lemery. 3) Hij noemt hars eene olieachtige stof, die óf van zelf óf door insnijding uit verschillende soorten van

---

1) Van ῥητίνη.

2) Historia naturalis.

3) Dictionnaire des drogues simples. 1716.

boomen vloeit. Even als Plinius verdeelt hij de harsen in vloeibare en droge; de laatsten verschillen van de eersten alleen daarin, dat zij door de warmte der zon of van het vuur zijn verdikt. Hij geeft verder op, dat men hars van gom kan onderscheiden, doordien zij olieachtiger is en beter wrijfbaar en gemakkelijk in oliën en vetten oplost, terwijl gom alleen door waterige vochten kan worden opgelost.

L'abbé Rozier 1) noemt hars eene vette zalfachtige brandbare stof, waarvan de aard niet goed bekend is. Ware harsen, zegt hij, zijn oplosbaar in wijngeest, maar hij voegt er tevens bij dat, hoewel deze wet algemeen is, er toch uitzonderingen op bestaan b.v. copal. Harsen zijn volgens hem oliën, vast geworden door verdamping van het vluchtigste gedeelte.

Stahl 2) maakt er zich met eene machtspreuk van af en Boerhaave 3) geeft als definitie: dat het een *modus physicus* is, waarin eene olie kan voorkomen ten gevolge van verschil van temperatuur. Het bleek mij echter, uit daarop volgende beschouwingen omtrent kunstmatige vorming van harsachtige stoffen door een sterk zuur, dat hij het met die definitie zelf niet geheel eens was.

De eersten, die de gomharsen als verdikte melksappen van de eigenlijke harsen afscheidden, waren Neumann 4) en Bucquet. De laatste maakte in 1774 een onderscheid tusschen natuurlijke balsems, harsen en gomharsen; deze laatsten zijn harsachtige sappen, waarvoor hij als voornaamste kenmerk opgeeft, dat zij altijd vereenigd zijn met benzoëzuur.

Men ziet dus, dat het begrip, 't welk men aan het woord *hars* hechtte, van lieverlede rekbaarder en onbestemder werd, zoodat

1) Cours d'agriculture.

2) Fundamenta chymiae dogmaticae et experimentalis. 1 Deel, § 16, pag. 12. Praeternaturalia et violenta Vegetabilium producta sunt Resinae, Gummata, tanquam Pars elementaris eorum in Motu suo intercepta.

3) Elementa Chymiae 1732

4) Lectures on chemistry 1758.

eene schifting onder de stoffen, welke in die benaming deelden, noodig bleek te zijn. Hierdoor kwamen, vooral in het begin dezer eeuw, verschillende klassificaties tot stand, waarbij die harsen, welke in eenige eigenschappen verschilden, eene afzonderlijke klasse moesten uitmaken.

Eene behoorlijke bepaling er van, was tot nog toe niet gegeven en wordt ook later niet aangetroffen; het blijkt dat men de benaming *hars* gaf aan al die stoffen, welke op hen die ze zagen den indruk maakten van eenigszins op het afscheidingsproduct der pijnboomen te gelijken; een indruk, die alleen door de gewoonte van die stoffen te zien kon verkregen worden, maar die zich niet liet beschrijven.

Fourcroy 1) vindt het niet voldoende de harsen verdikte vluchtige oliën te noemen, hij houdt het er voor dat zij tot de vluchtige oliën zich verhouden, even als de was tot de niet vluchtige. Hij beschrijft de physische en chemische eigenschappen, waarvan de laatste nog slecht schijnen waargenomen te zijn, hoewel hij overigens over deze stoffen, die hij zelf ook voor zeer gewichtig hield, 2) voor dien tijd uitgebreid en zeer belangrijk heeft geschreven. Men herkent volgens hem eene stof als een hars aan de smeltbaarheid, brandbaarheid, onoplosbaarheid in water en oplosbaarheid in alkohol; ook hij behandelt de gomharsen in een afzonderlijk hoofdstuk.

Bonastre 3) laat zich aldus over de harsen uit: „Les résines telles que la nature nous les donne, ont toujours été rangées au nombre des produits immédiats des végétaux 4); mais il résulte de diverses observations et de mes propres expériences qu'on peut en général les regarder comme étant composées des principes suivants; 1ment d'une huile volatile; 2ment d'un acide 5); 3ment d'une

1) Système des connaissances chimiques. Paris, an. IX.

2) Blijkens de zin waarmede hij het hoofdstuk besluit: Enfin, il est peu de matières, qui rendent plus de service à la société.

3) Journal de Pharmacie. T. VIII, p. 571. Déc. 1822.

4) Dit had Fourcroy l. c. ook gedaan.

5) Fourcroy had l. c. ook reeds opgegeven, dat de meeste harsen min of meer geprononceerd zuur zijn.

résine proprement dite soluble dans l'alcool à froid; 4ment d'une sous-résine presque toujours insoluble dans l'alcool bouillant ou l'éther; 5ment d'extractif amer contenant quelques sels." Het zuur is volgens hem deels benzoëzuur, deels barnsteenzuur, deels een eigendommelijk zuur.

Claas Mulder 1), die zeer goed het onderscheid tusschen mengsel en verbinding kende, noemt de harsen, zoo als zij in de natuur voorkomen, verbindingen van harsen met gommen of met aetherische oliën; deze meening schijnt evenwel weinig navolging gevonden te hebben.

Behalve de verdeeling van Bonastre, die gedeeltelijk op de oplosbaarheid in alkohol en aether, gedeeltelijk op chemische eigenschappen gegrond was, vond die van Gmelin, die op de consistentie berustte, namelijk in harde en weeke (de laatste beschouwde hij als hydraten van de eerste) den meesten ingang, terwijl die van Unverdorben (1826), die geheel een chemischen grondslag had, minder gebruikt werd. De reden hiervan is waarschijnlijk, dat al de afgezonderde verbindingen namen moesten hebben en Unverdorben hen die niet altijd gaf, maar slechts van a. hars, b. hars enz. 2) sprak, welke, om den samenhang te behouden, tegelijk met de hars waaruit zij afgezonderd waren, moesten beschreven worden.

Toen later de organische analyse de talrijke isomerieën aan het licht bracht, en men ook door de gevonden formules geen kans meer zag, deze verbindingen van elkander gescheiden te houden en eene plaats aan te wijzen, schijnt men zich niet verder met pogingen hiertoe bezig gehouden te hebben.

Unverdorben stelde de volgende klassificatie op: 1e. Sterk electro-negatieve harsen. Deze kleuren in alkoholische oplossing blauw lakmoespapier rood en lossen gemakkelijk op in ammonia; deze oplossing kan verdampt worden zonder dat de ammonia geheel verloren gaat. 2e. Middelmatig electro-negatieve harsen. In deze klasse brengt hij verreweg het grootste aantal. Hunne alkoholische

---

1) Handleiding tot de Scheikunde. 1824.

2) Hiervoor heeft Berzelius later het grieksche alphabet gebruikt.

oplossingen kleuren evenzoo het blauwe lakmoespapier rood; ook zij lossen op in ammonia, maar kookt men deze oplossing dan is na een kwart uur de ammonia geheel verdwenen en vallen de harsen uit de oplossing neer. Zij drijven in de warmte het koolzuur uit koolzuur natrium en hunne alkoholische oplossingen worden door azijnzuur koper gepraecipiteerd. 3e. Zwak electro-negatieve harsen. Deze oefenen, alleen bij verwarming der alkoholische oplossing, werking uit op het lakmoespapier; zij lossen noch in ammonia noch in koolzuur natrium op, maar worden door bijtende kali en natron opgelost; de alkoholische oplossing wordt niet door azijnzuur koper maar wel door azijnzuur lood gepraecipiteerd. 4e. Indifferente harsen. Deze kleuren het blauwe lakmoespapier niet rood en geven geene verbindingen met de alkalimetalen.

Hoewel het niet te ontkennen valt, dat deze verdeeling gebrekkig is en in vervolg van tijd geheel veranderd had moeten worden, is het toch te betreuren dat zij niet van den beginne af aan gevolgd is; men had dan niet zoo lang het hoofdstuk „harsen" in de leerboeken der chemie blijven ontmoeten, als nu het geval is geweest, en zou waarschijnlijk in de kennis van de constitutie dier stoffen verder gevorderd zijn.

De verdeeling in harsen en onderharsen volgde ook Fechner, 1) terwijl hij de eersten nog in vaste en weeke onderverdeelt. Als bepaling geeft hij het volgende: „De wezenlijkste eigenschappen die aan het begrip van hars ten grondslag liggen, zijn onoplosbaarheid in water, oplosbaarheid in alkohol en kali of natronloog, smeltbaarheid en gemakkelijke brandbaarheid." Ook Berzelius 2) heeft de verdeeling in weeke en vaste gevolgd. Hij geeft bij de geslachtskenteekens der hars nog op, dat zij niet anders dan onder gelijktijdige ontbinding te vervluchtigen is.

---

1) Repertorium der organische Chemie.

2) Lehrbuch der Chemie. Hij voegt er bij dat men de weeke niet moet verwarren met datgene wat de fransche pharmaceuten balsems noemen. Zij verstaan hieronder harsen die benzoëzuur bevatten, onverschillig of zij hard of vloeibaar zijn. Zij rekenen daarom benzoë onder de balsems, terpentijn daarentegen niet.

Thomas Thomson 1) verdeelt ze eveneens in balsems, vaste harsen en gomharsen.

De verdeeling van Heldt zal ik later ter spraak brengen bij de behandeling van de theorieën omtrent het ontstaan der harsen.

Ook in de tweede helft dezer eeuw werden pogingen aangewend eene chemische klassificatie in te voeren 2) b.v. in vijf klassen: de 1ste bevat die harsachtige stoffen, welke gevormd worden door eene olie en eene zure hars; de 2de die, welke bestaan uit eene olie en eene neutrale hars; de 3de die, welke niet van vluchtige oliën vergezeld zijn; de 4de de gomharsen (mengsels van hars- en gomachtige stoffen); de 5de de balsems. Over 't algemeen behoudt de pharmakognostische klassificatie in eigenlijke harsen, balsems, gomharsen en caoutchoucstoffen de overhand. 3) Eene eigenaardige verdeeling bezigt Kraut 4) nl. a. secreta van planten; b. uit de plant door alkohol uitgetrokken harsen. De eersten verdeelt hij dan nog onder in A. benzoëzuur of kaneelzuur bevattende harsen en balsems. B. benzoëzuurvrije. C. aardharsen.

De ontwikkeling der chemie in de laatste jaren heeft er veel toe bijgedragen om eene bepaling van het begrip *hars* uit een chemisch oogpunt geheel onmogelijk te maken. Door haar toch is bewezen, dat bijna alle klassen van organische verbindingen, in afwisselende hoeveelheden met elkander vermengd, in de harsen vertegenwoordigd worden; b.v. koolwaterstoffen, aldehyden, ketonen, alkoholen, zuren, samengestelde aethers (glucosiden) en basen. Hieruit volgt zeer natuurlijk, dat men dergelijke mengsels zoo maar niet met éénen naam benoemen en daarvan eene in een chemisch opzicht juiste bepaling geven kan.

---

1) Chemistry of organic bodies. Vegetables 1838. Hij verdeelt de gomharsen nog volgens een medisch oogpunt 1e fetid, 2e stimulating, 3e cathartic, 4e sedative gum-resins.

2) Pelouze et Frémy. Traité de chimie 1864.

3) Wöhler, Gorup-Besanez, Fehling.

4) Fortsetzung von Gmelin's Handbuch.

Reeds in 1866 schreef Hlasiwetz 1): „der frühere Begriff des Harzes hat jede chemische Bestimmtheit verloren seit man im Jalappenharz und Scammonium wahre Glucosiden kennen gelernt hat." En Rochleder 2) een jaar later: „Das Wort Harz ist in chemischer Beziehung ohne allen Sinn."

Ook Wiesner 3) verklaarde nog onlangs, dat het begrip hars noch chemisch, noch physisch, noch natuurhistorisch streng te bepalen is; evenmin als men physiologisch den samenhang kan aanwijzen van al die stoffen, welke men tegenwoordig onder dit begrip vereenigt. Desniettegenstaande gelooft hij dat men het woord *hars* in praktische vakken als pharmakognosie en warenkennis niet licht zal kunnen missen, terwijl het in de chemie als geheel zonder waarde ter zijde zal worden geschoven. Het levert namelijk in de genoemde vakken het voordeel op dat men eenige gewichtige en karakteristieke eigenschappen eener stof te zamen met één woord aanduidt, waardoor een wijdloopige beschrijving kan vermeden worden.

Uit dit overzicht, dat evenwel niet op volledigheid aanspraak maakt, blijkt voldoende: dat het woord *hars*, oorspronkelijk de naam van *éène* eigenaardige stof, al spoedig gebruikt werd als collectiefnaam voor alle stoffen die er eenigszins op geleken; daardoor ging de eigenlijke beteekenis verloren en duidde het woord slechts eenige eigenschappen aan, die evenwel nog niet eens aan alle stoffen, welke men dien naam gaf, gemeen waren, zoodat men genoodzaakt was tevens onderafdeelingen aan te nemen. Daar de chemie in haar jongsten toestand slechts bestond in eene beschrijving van die stoffen, uit de natuur, welke in de geneeskunde (of in het fabriekwezen) in gebruik waren, benevens van diegene, welke men er door kunst verder uit bereidde, met vermelding van de methoden, volgens welke dit plaats had, vonden ook de harsen, hunne alkoholische

---

1) Journ. f. pr. Chemie. Bd. XCVIII. S. 129.

2) Journal f. pr. Chemie. Bd. CII. S. 107. 1867.

3) Die technisch verwendeten Gummi-arten, Harze und Balsame, von Dr. Julius Wiesner. 1869.

aftreksels benevens eenige zuren en oliën, die men er uit wist af te scheiden in dit systeem eene plaats. Later toen de chemie zich verder uitbreidde en in mineraal- plant- en dier-chemie gescheiden werd, kon men de harsen nog altijd eene plaats daarin aanwijzen. Maar, toen men dieper in de kennis der stoffen doordrong en de chemie een meer wetenschappelijk karakter begon aan te nemen, wist men niet meer tot welke der bekende reeksen van verbindingen de harsen gerekend moesten worden, en zóó bleven zij een afzonderlijk hoofdstuk in de chemische leerboeken vormen. Alleen in den laatsten tijd hebben enkele chemici in hunne leerboeken dit hoofdstuk weg gelaten. Deze handelwijze is, zoolang men niet veel meer geven kan dan eene eenvoudige opgave der verschillende soorten met hunne kenmerken, beter dan eene beschrijving te leveren, die wel in een pharmakognostisch, maar niet in een chemisch leerboek te huis behoort. Echter is het niet onwaarschijnlijk, dat deze stoffen of althans eenige der daarin voorkomende verbindingen, later weder als eene bepaalde reeks, tusschen andere bekende reeksen in, in de leerboeken der chemie zullen opgenomen worden, wanneer zij namelijk aan een grondiger onderzoek naar hunne constitutie, dan tot heden het geval was, onderworpen zullen zijn.

Het woord *hars* heeft dus eigenlijk in een chemisch leerboek geen recht van bestaan, maar als men er op let, hoe onophoudelijk het daarin gebruikt wordt, dan geloof ik, dat Wiesner l. c. te ver gaat als hij zegt, dat het woord in de chemie als geheel zonder waarde ter zijde zal geschoven worden; want al kan het niet dienen ter aanduiding van eene goed bepaalde reeks van chemische lichamen, dan toch wel ter aanwijzing van lichamen, die zekere physische of chemische eigenschappen met elkaar gemeen hebben, mits men nauwkeurig bepaalt welke eigenschappen dit zijn.

Dit bepalen heeft vele bezwaren in, en deze gelden evenzeer voor de nauw met de harsen verwante stoffen *balsems* en *aetherische oliën*, die naar mijne meening allen overeenkomstige mengsels zijn van zekere zuurstofvrije en zuurstofhoudende stoffen; hun onderling verschil ligt mijns inziens alléén in hunnen aggregatie-toestand, zoodat ik de dun vloeibare de benaming aethe-

rische olie, de dik vloeibare die van balsem, de vaste die van hars, zou willen toekennen.

Na dit overzicht moet ik tot de eigenlijke behandeling van mijn onderwerp overgaan, waarbij ik de volgende orde in acht heb genomen.

1e. Het ontstaan der harsen in het plantenorganisme.

2e. Het chemisch onderzoek der harsen.

3e. De natuurlijke terpenen, hunne natuurlijke oxydatie-producten en hun vermoedelijk verband met andere stoffen.

4e. Een overzicht, zoowel van de vroegere, als van mijne eigene onderzoekingen op Dammar (Elemi), waarbij ik tevens de beschouwingen, waartoe mijne onderzoekingen mij geleid hebben, zal mededeelen.

---

# HOOFDSTUK I.

## Het ontstaan der harsen in de planten.

### A. *Meeningen van eenige chemici.*

Het schijnt van ouds her bij de chemici als een axioom vastgestaan te hebben, dat harsen ontstaan uit aetherische oliën, op grond dat deze, aan de lucht blootgesteld, dik en harsachtig worden.

Proust 1) zeide, dat de meeste vluchtige oliën aan de lucht blootgesteld zich scheiden in twee stoffen, waarvan de eene zuur, de andere harsachtig is. Hij houdt het voor waarschijnlijk dat dit zuur overeenkomt met benzoëzuur of kamferzuur. Hij neemt dus aan dat in de oliën twee beginsels voorhanden zijn, waarvan het eene in zuur, het andere in hars kan overgaan, terwijl hij dan verder zoowel de vorming van de hars, als die van het zuur door opname van zuurstof uit de lucht verklaart.

Fourcroy komt, in het reeds aangehaalde werk, tegen deze theorie op, daar zij niet overeenkwam met de ervaring. De vluchtige oliën, zegt hij, worden wel dik en harsachtig en tevens zuur, als men ze blootstelt aan zuurstofgas, of als men ze behandelt

1) Dissertatie over de kamfer.

met zuurstof afstaande stoffen; maar, bij de blootstelling aan de lucht, vormen zij water op hunne oppervlakte en geven koolzuur af, zoodat de harsvorming eer moet toegeschreven worden aan een verlies van waterstof, dan aan eene opname van zuurstof. Hij vindt het evenwel beter de harsvorming aan beide processen toe te schrijven onder beding, dat het eerste proces sterker is dan het tweede. Neemt men dit aan, zegt hij, dan wordt de vorming in de plant gemakkelijk te begrijpen.

Deze theorie werd in 1847 meer uitgebreid door Heldt 1), hoewel ik niet geloof dat het toegevoegde op ervaring berust.

Hij geeft als algemeene wetten voor de harsvorming de volgende op: I. Eene reeks van harsen ontstaat uit aetherische oliën, doordat eenige aequivalenten waterstof, die als water worden afgescheiden, uittreden en vervangen worden door eene aequivalente hoeveelheid zuurstof. Op deze wijze worden gevormd: ε. Copalhars, hars van Ceradia furcata, Helenin, α hars van Styrax Benzoïn, Santonin, Eugenin, Guttegomhars, Cubebin, Phlobaphen, Anemonin, Asaron, weeke hars der Myrrhe, Chrysophanzuur.

Eenige dezer aldus ontstane stoffen gaan verbindingen aan met bases zonder afscheiding van de elementen van het water, anderen hebben in 't geheel geene verwantschap tot bases.

Allen zijn oplosbaar in water. Asaron, Helenin, Santonin, Anemonin, zijn geheel of gedeeltelijk vluchtig zoo ook Chrysophanzuur. Eugenzuur (Nelkensäure), kaneelzuur en benzoëzuur ontstaan volgens dezelfde wet, uit de hun verwante aetherische oliën, maar hun aard is geheel verschillend van dien der harsen, daar zij tevens een aequivalent water opnemen, dat door bases kan vervangen worden.

II. Eene tweede reeks van harsen ontstaat insgelijks door vervanging van waterstof door zuurstof, maar tevens wordt water gebonden. Hiertoe behooren: Styracin, gemakkelijk oplosbare Euphorbiumhars, Animehars, Erythroretin (roode hars der Rhabarber) Mastich, Barnsteen, Pastohars, Cerin, Lactucon, Caryophyllin,

1) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXIII. Dr. Wilhelm Heldt. Ueber die Gesetze der Harzbildung.

Elemihars, Koeboomhars, Aloëtin. De harsen dezer klasse zijn meest indifferent en oplosbaar in alkohol en aether. Animehars heeft eene zure reactie.

III. Eene derde reeks van harsen ontstaat evenzeer, door vervanging van waterstof door zuurstof, maar tevens wordt nog meer zuurstof opgenomen. Hiertoe behooren: Copaïvabalsemhars, Sylvinezuur, de harsen van Pinus Abies (van Johnston), Oxysylvinezuur, Betulin, Berkenschorshars, Plantaanhars, Pariëtin, Athamantin, moeielijk oplosbare Euphorbiumhars, Myrrhin, $\alpha$. $\beta$. en $\gamma$. Copalhars, Dammarhars. Het grootste gedeelte dezer stoffen verbindt zich met basen zonder afscheiding van water, en die verwantschap is des te sterker, naarmate zij meer zuurstof bevatten. Met de toename in zuurstofgehalte wordt ook hare oplosbaarheid in alkohol en aether grooter, terwijl haar smeltpunt afneemt.

IV. Eene vierde reeks van harsen ontstaat, even als de derde, door vervanging van waterstof door zuurstof en gelijktijdige opname van nog meer zuurstof, maar hier wordt tevens water gebonden; zoodat, als men de derde reeks *oxyden* van aetherische oliën noemt, men deze als *oxydhydraten* kan beschouwen. Hiertoe behooren de overige harsen der Coniferen, Phacoretin (bruine hars van Rhabarber), Aporetin, Jalappehars (Rhodeoretin). Het gebonden water wordt bij hunne vereeniging met basen niet afgescheiden.

V. Eene vijfde reeks van harsen ontstaat uit aetherische oliën door opname van water. Zoo worden gevormd de weeke hars van Elemi, Perubalsemhars, Brean en Icican. Men kan deze dus als *hydraten* van aetherische oliën beschouwen.

Deze theorie of die van Fourcroy wordt in de meeste leerboeken opgegeven; alleen in de laatste jaren, vond ik hier en daar iets omtrent het ontstaan van harsen, 't welk bewees, dat men beproefde de waarnemingen der plantenphysiologen, van een chemisch standpunt, te verklaren.

Zoo zag ik, dat Kromayer 1) eene beschrijving van zooge-

1) Chemische Monographie ueber die Bitterstoffe und kratzend schmeckende Substanzen des Pflanzenreichs. von August Kromayer. 1862.

naamde bitterstoffen eindigt met onkristalliseerbare harsachtige stoffen, en daarbij tevens overgang aanneemt tot looistofachtige zelfstandigheden. Eveneens eindigt zijne beschrijving der krieuwelend (kratzend) smakende stoffen met eene reeks van onkristalliseerbare stoffen (weeke harsen), die bepaald, zegt hij, zeer nabij de echte harsen te huis behooren. Hun eigenlijke karakter zelfs is, dat hier een trapsgewijze overgang tot harsen plaats vindt.

Hij geeft hier als harsvormende glucosiden op: *Saponin* $C_{24}H_{20}O_{14}$ *Senegin* $C_{36}H_{24}O_{20}$. *Arthanatin* of *Cyclamin* $C_{40}H_{24}O_{20}$. *Smilacin* $C_{42}H_{34}O_{14}$ *Convallarin* $C_{34}H_{31}O_{14}$ en *Convallaramin* $C_{46}H_{44}O_{24}$. Als harsachtige glucosiden: *Jalappe* en *Scammonium*. *Oreoseliden* noemt hij kristalliseerbare, gepaarde, neutrale harsen, die door splitsing in oreoselon en een zuur vervallen, en geeft als zoodanig op: *Athamantin* $C_{24}H_{15}O_7$ 1) *Imperatorin* of *Peucedanin* $C_{24}H_{12}O_6$. Daarna noemt hij nog eenige kristalliseerbare en weeke harsen van onbekende natuur.

Rochleder, 2) steunende op de waarneming van kunstmatige vorming van een paar harsachtige stoffen uit looizuren door verdund zwavelzuur, welke kunstmatige harsen dezelfde samenstelling hadden als de looizuren, waaruit zij ontstaan waren en met smeltend kalium-hydroxyl, even als deze phloroglucin en protocatechuzuur leverden, verklaart het voor mogelijk, dat de harsen uit looizuren ontstaan, eenvoudig door overgang van een oplosbaren in een onoplosbaren toestand. Verder houdt hij het voor waarschijnlijk, dat cellulose zich in een oplosbaar koolhydraat kan omzetten, 't welk zich in statu nascenti met een lichaam uit de aromatische reeks tot een looizuur verbindt; hierdoor wordt dan tevens het indirecte ontstaan van hars uit cellulose verklaard.

Eindelijk wil ik hier nog eenige opmerkingen van Kawalier 3) vermelden, bij zijne onderzoekingen op Pinus Sylvestris. Hij ontdekte daarbij het pinipicrin $C_{44}H_{36}O_{22}$, dat zich door ver-

---

1) Deze formulen zijn onbestaanbaar door het oneven aantal waterstofatomen en daarom later verdubbeld geworden. C is hierin = 6 genomen.

2) Journ. f. pr. Chemie. Bd. CII s 107. 1867.

3) Sitzungsber. der Wiener Akad. Bd. II. 2. s. 344. 21 Juli 1853.

warming met verdund chloorwaterstofzuur of zwavelzuur splitst in suiker $C_{12}\,H_{12}\,O_{12}$ en eene aetherische olie, die buitengemeen gemakkelijk verharst en den reuk van ericolin heeft. Voor die aetherische olie geeft hij de formule $C_{60}\,H_{48}\,O_{10}$ en voor de hars $C_{30}\,H_{18}\,O_{7}$; voor de samenstelling van het pinipicrin geeft hij deze formule $C_{44}\,H_{36}\,O_{22} = 2\,(C_{12}\,H_{10}\,O_{10}) + C_{20}\,H_{16}\,O_{2}$ en voor de splitsing $C_{44}\,H_{36}\,O_{22} + 4\,HO = 2\,(C_{12}\,H_{12}\,O_{12}) + C_{20}\,H_{16}\,O_{2}$. In de naalden vond hij eene harsachtige massa, bestaande uit een mengsel van hars met een weinig olie en chinovigzuur $C_{24}\,H_{19}\,O_{5}$ 1) Als formule voor de hars geeft hij $C_{50}\,H_{40}\,O_{6}$, deze kan vervallen in harsen, die meer zuurstof bevatten en in aetherische oliën, die gedeeltelijk zuurstofvrij zijn, b.v. twee aequivalenten van de oorspronkelijke hars $= C_{100}\,H_{80}\,O_{12}$ kunnen geven een aequivalent van een hars $C_{50}\,H_{40}\,O_{9}$, drie aequivalenten $C_{10}\,H_{8}\,O$, dat is deels olie, deels hars, en een aequivalent van eene aetherische olie $C_{20}\,H_{16}$. Men kan de hars $C_{50}\,H_{40}\,O_{6}$ beschouwen als $C_{40}\,H_{32}\,O_{5} + \frac{1}{4}\,(C_{40}\,H_{32}\,O_{4})$. In de schors vond hij ook een hars, die hij pinicorretin noemde en waaraan hij, even als aan het chinovigvuur, de formule $C_{24}\,H_{19}\,O_{5}$ gaf. 2)

Een jaar later vond hij bij Thuja occidentalis 3) eveneens een hars, wier vorming hij aldus in formule brengt:



$$C_{40}\,H_{23}\,O_{11} = C_{40}\,H_{22}\,O_{10} + HO\,;\;C_{40}\,H_{22}\,O_{10} = C_{40}\,H_{32} - 10H + 10O$$

Ook Hlasiwetz heeft geschreven over de betrekking tusschen looizuren, glucosiden, phlobaphenen en harsen. 4)

De naam Phlobaphenen werd, door Stähelin en Hofstetter, gegeven aan bruinroode stoffen, uit de bast en schors der boomen. Zij hebben veel gelijkenis met de bruine amorphe stoffen, die uit looizuren outstaan en leveren met smeltend kalium-hydroxyl, evenals deze, phloroglucin en protocatechuzuur. Hij noemt de beteekenis dier stoffen voor de chemie wel gering, maar voor het leven

---

1) Deze formule is weder onbestaanbaar en zal dus vermoedelijk het dubbele zijn.

2) In al deze formulen is $C = 6$.

3) Sitzungsber. der Wiener Akad. Bd. XIII. s. 514. 27 Juli 1854

4) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXLIII s. 311. 1867.

der plant zijn zij van veel belang; zij zijn nooit ontbrekende producten der stofwisseling, die in ongehoorde hoeveelheid voortgebracht, het weefsel van de uitwendige bekleeding der plant opvullen. Na eene opgave van verschillende stoffen, die omgezet kunnen worden in suiker en een zuur, dat met smeltend kalium-hydroxyl protecatechuzuur en phloroglucin levert, komt hij tot het besluit, dat er waarschijnlijk naast de eigenlijke glucosiden, die suikerderivaten zijn, nog verbindingen bestaan, die van dextrin en gomsoorten of ook wel van mannit afstammen; volgens zijn vermoeden zullen dit looizuren zijn. Hij geeft hiervoor zes groepen aan: I. Glucosiden. II. Phlorogluciden. III. Phloroglucosiden. IV. Gummiden. V Manniden. VI Stikstofbevattende glucosiden.

De opbouwing van de in de planten voorkomende stoffen begint waarschijnlijk met stoffen uit de vetzuren, plantenzuren en suikersoorten. Met de verbindingen uit de genoemde groepen schijnt de plant de hoogste trap van combinatievermogen bereikt te hebben. Zij doorwandelen de plant tot in de meest ontwikkelde organen, en nemen ongetwijfeld deel aan de vorming van blad- en bloemkleurstoffen, waarschijnlijk door zich te splitsen in eenvoudigere verbindingen, die er ook kunstmatig uit gemaakt kunnen worden; looistoffen schijnen tusschenleden te zijn in het vocht der prosenchymcellen, in dien vorm gaat dit vocht naar de buitenwaarts gelegene deelen der plant, waar de lucht meer toegang heeft en zich phlobaphen afzet. Dit behoort dus tot de teruggaande metamorphose, waartoe ook stoffen uit de aromatische reeks behooren.

Tot de overgangspunten bij deze metamorphose, zegt hij verder, behooren ook sommige harsen, als men althans niet uitsluitend de oxydatieproducten der terpenen onder dien naam te samen vat. Deze laatsten ontstaan uit koolwaterstoffen $C_{10} H_{16}$ en vormen twee groepen, waarvan de eerste gevormd wordt volgens de vergelijking $2 C_{10} H_{16} + 3 O = H_2 O + C_{20} H_{30} O_2$. Hiertoe behooren terpentijnhars, bdellium, ceradia, copaïva, elemi, icicahars, mastich en sandarach, die allen het karakter van zwakke zuren bezitten. Tot eene tweede groep van harszuren, gevormd volgens de vergelijking: $2 C_{10} H_{16}$

$+ 3 O = H_2 O + C_{20} H_{30} O_2$ behooren: euphorbium, olibanum, de kristallen uit copaïvabalsem etc.

Ook in een werkje van Wiesner 1), waarin Hlasiwetz een hoofdstuk getiteld „Zur Chemie der Harze" geschreven heeft, blijft hij ditzelfde gevoelen verdedigen en zegt, dat het genoemde proces kunstmatig nagebootst kan worden b. v. zooals Barth gedaan heeft, door verhitting van terpenen met alkoholische kalioplossing in dicht gesmoltene buizen.

Uit dit overzicht blijkt alzoo, dat de meeningen der chemici omtrent het ontstaan der harsen verdeeld zijn en dat, hoewel men voor de overige harsen het ontstaan uit looizuren enz. toe wil geven, men toch vrij algemeen, voor de terpeenharsen het ontstaan door oxydatie van een koolwaterstof $C_{10} H_{16}$ wil blijven vasthouden.

---

## B. *Waarnemingen en theorieën van de plantenphysiologen.*

### Historisch overzicht.

De oudste plantenphysiologen berichten ons niets omtrent het ontstaan der harsen; zij vermelden slechts eenige plantendeelen, waarin harsen gevonden worden en geven de uiterlijke eigenschappen op; meestal brengen zij hen met de melksappen en analoge vochten onder de rubriek „eigen sappen". Slechts bij Malpighi 2) vond ik hier en daar eenige aanduiding, dat hij deze stoffen als omgezet voedingssap beschouwde, 't welk, uit de bast- en houtvezels afkomstig, zich in eigen vaten verzamelt. Ook de physiologen uit het begin dezer eeuw zijn deze meening toegedaan zoo, b. v. Brisseau-Mirbel 3) die voor Apocyneeën, Euphorbiaceeën,

1) Die technisch verwendeten Gummiarten, Harze und Balsame.

2) Anatome plantarum.

3) Traité d'anatomie et de physiologie végétale. An. X. T. I. p. 160.

dennen en pijnboomen opgeeft, dat het eigen sap, 't welk groote vaten zonder poriën of spleten opvult, waarschijnlijk door het parenchym bereid wordt. Hij houdt de harsen voor gewichtige stoffen, want hij schrijft hun, bij de altijd groene boomen, de rol toe om, als gemakkelijk zuurstof opnemende stoffen, de bladen voor destructie te bewaren 1) Ook de meerdere vastheid van het hout van sommige boomen schrijft hij toe aan het bevatten van hars, die innig met het weefsel verbonden hetzelve doordringt, ontwikkelt en versterkt. 2). Senebier 3) spreekt reeds van melksappen als eene emulsie van olie, water en mucilago van eene meelachtige of eiwitachtige stof; verder 4) verhaalt hij, dat door Rinder is waargenomen, dat de lorkenboom in de lente een gomachtig sap levert, 't welk in den zomer dikker wordt en gedurende den herfst in hars verandert; dit voortbrengen van gom had, schrijft hij, reeds vroeger Pallas waargenomen; ook hij beschouwt de hars nog als eene grondstof der plant.

Rudolphi 5), Link 6) en Treviranus 7) geven insgelijks op, dat de hars in de cellen bereid wordt.

Kieser 8) beschouwt de hars als het overschot van het voedingssap, hetwelk zoo onmerkbaar in eigen sap overgaat, dat men niet kan zeggen waar het een begint en het andere eindigt. De hars in de schors der coniferen noemt hij bepaald een uitwerpsel der plant.

Meyen 9), die ook op onderscheidene plaatsen uitdrukkelijk vermeldt, dat de hars in de cellen bereid wordt en het proces bij de Aloë zelfs eenigermate beschrijft, geeft daarenboven voor de

---

1) l. c. p. 274.
2) l. c. p. 182.
3) Physiologie végétale. An. VIII. p. 360.
4) l. c. p. 422.
5) Anatomie der Pflanzen. 1807.
6) Grundlehren der Anatomie und Physiologie der Pflanzen. 1807.
7) Beiträge zur Pflanzenphysiologie. 1812.
8) Mémoire sur l'organisation des plantes- 1812.
9) Neues System der Pflanzenphysiologie. 1838.

pijnhars op, dat het waarschijnlijk is, dat deze door eenvoudige oxydatie van aetherische olie ontstaat; hij rangschikt al deze stoffen onder den naam van *secretie-producten.*

Gedurende eenige volgende jaren schijnen deze denkbeelden geene veranderingen te hebben ondergaan.

Met het jaar 1857 evenwel veranderde de staat van zaken en werd nu veel ingewikkelder, doordat Karsten de meening opperde, dat hars ontstaat door desorganisatie van cellulose. Hierdoor werd de celwand zelf als de moederstof van de hars beschouwd en moest er dus op gelet worden of de organen, waarin de hars bevat is, eigen wanden hebben of niet, en zoo ja, of die bewijzen van desorganisatie leveren; zoo neen, dan moet nagegaan worden of zij hun ontstaan of hunne vergrooting aan verdwijnen van cellen te danken hebben. Keeren wij dus nog even tot de vroegere anatomen terug om te zien, wat vóór Karsten hiervan bekend was.

Malpighi l. c. beschrijft de eigen vaten als dunne buizen. Grew geeft op, dat zij geene eigenlijke wanden hebben, maar door een gedrongen celweefsel omgeven zijn. De verwarring evenwel, die heerschte omtrent de eigen sappen, strekte zich ook uit tot de bewaarplaatsen dier stoffen; zoodat melksapvaten, gom- en harskanalen voor dezelfde organen werden gehouden b. v. door v. Marum 1), Moldenhauer, Brisseau-Mirbel 2) en anderen.

Treviranus, Rudolphi, Link en Kieser, die kort na elkander over dit onderwerp geschreven hebben, verklaren deze kanalen eenparig voor holten in het celweefsel, intercellulaire ruimten, ontstaan door uiteenwijking van cellen.

Link is overtuigd van de doordringbaarheid van den celwand voor melksappen, voor harsen geeft hij het niet op.

Kieser vermeldt, dat bij sommige planten de kanalen wijder zijn in de jongere dan in de oudere deelen, waarin zij soms geheel ver-

1) De motu fluidorum in plantis. 1773.

2) l. c. p 160 en p. 63.

dwijnen. Het eerste geval heeft plaats b.v. bij Tilia en Rhus typhinum, het laatste bij Periploca graeca en Asclepias fruticosa. Bij Guaiacum officinale trof hij de hars niet alleen in de spiraalvaten, maar ook in het geheele parenchym aan.

Vooral Meyen heeft uitvoerige onderzoekingen omtrent deze organen gedaan en bv. bij Salisburia adiantifolia waargenomen, dat zij door de uiteenwijking van cellen ontstaan. Hij scheidt deze kanalen scherp af van de melk- en levenssap voerende vaten, die een eigen wand bezitten 1). De cellen, die de wanden der kanalen vormen, scheiden de hars af; zij toonen soms eene afwijkende structuur en kunnen zelfs b. v. bij Cycas geheel tot papillen vergroeien. Hij spreekt ook van eene ziekelijke afzondering van hars, waarbij soms een gedeelte van het houtligchaam hars afscheidt, die de cellen uit hunne onderlinge verbinding losrukt en zóó nieuwe, minder regelmatige, intercellulaire ruimten doet ontstaan.

De opgaven van Meyen werden in de meeste handboeken opgenomen, totdat Karsten met de reeds genoemde, beschouwing voor den dag kwam. Uit zijne waarnemingen 2) leidde deze namelijk af, dat op de plaats, waar men later harsgangen aantreft, zich vroeger cellen bevonden, die kleine blaasjes met aetherische olie bevatten. Door deze blaasjes in vette olie te laten uitzetten, overtuigde hij zich, dat zij van een omhullend vliesje voorzien waren, 't welk hem nu eens stikstofhoudend, dan weder caoutchouc-achtig (Ficoïdeeën) bleek te zijn. Dit vliesje wordt, volgens hem, geresorbeerd en de olie dus vrij, waarna de vervloeiing van den celwand tot hars begint, die dan van binnen naar buiten voortgaat. Bij balsem houdende

---

1) Over deze heeft Schultz zeer uitvoerig geschreven. Mémoires présentés par divers savants à l'académie royale des sciences de l'institut de France. T. VII- 1841. Hij geeft, bij eenige Umbelliferen, de plaats en het voorkomen der ware harskanalen, die geen eigen wand bezitten zeer duidelijk op, en wijst op het verschil in eigenschappen en in uiterlijk aanzien tusschen de stoffen, welke in deze kanalen voorkomen, en die welke zich in de vaten bevinden.

2) Botanische Zeitung 1857. s. 313. Ueber die Entstehung des Harzes, Wachses, Gummis und Schleims durch die assimilirende Thätigkeit der Zellmembran. von Dr. Herm. Karsten.

boomen (Copaïfera) zet zich die verandering tot in het hout voort, waarin dan kanalen ontstaan.

Het ontstaan van pijnhars beschrijvende, beweert hij, dat er tevens vorming van nieuwe cellen in de houtcellen plaats heeft. In die dochtercellen, zegt hij, begint de harsvorming. In het begin schijnt de celwand met hars doortrokken te zijn; later zetten deze cellen uit en beginnen dan langzamerhand meer op hars te gelijken. Bij het toevallig doorsnijden eener bijna geheel veranderde cel kon hij duidelijk herkennen, dat zij dikwandig en poreus was en in alkohol oploste, met achterlating van een dun vliesje. Ten laatste versmolten deze cellen geheel met elkander; de wand der moedercellen was nog het langst te herkennen. Een dergelijk proces nam hij waar bij de Copaïfera, bij Myroxylon en ook bij Caesalpinia, maar hier verandert eerst de moedercel. Bij de schending der opperhuid nemen de elementen der verschillende weefsels allen deel aan de vorming van hars, die dan het aanzien eener excretiestof verkrijgt 1).

Deze denkbeelden vonden een ijverigen verdediger in Wigand, op wiens gezag zij in vele leerboeken der botanie en pharmakognosie zijn opgenomen. Volgens hem 2) komt hars voor op drie wijzen: 1e in cellen, b.v. houtcellen der Coniferen, van Guaïacum officinale, enz en is dan misschien uit aetherische olie ontstaan. 2e in zoogenaamde harsgangen en klieren als balsem, die hij als een mengsel van hars met aetherische olie beschouwt. 3e midden in een weefsel.

Bij hars, door verwonding van Abies pectinata gevormd, kon hij door microscopische waarnemingen den overgang van het houtweefsel in hars nagaan. Eerst scheen het weefsel met hars door-

---

1) Poggendorff's Annalen. 1860. Die Veränderungen der chemischen Constitution der Pflanzen-Zellmembran von H. Karsten in Berlin. Hier beschrijft hij het proces der harsvorming op ongeveer dezelfde wijze voor de Abietineeën, Coniferen, Terebinthaceeën, enz. Het schijnt, dat hij hier tevens aan een verbruik van de hars door de plant gelooft.

2) Pringsheim's Jahrbücher. 1863 s.164. Ueber die Desorganisation der Pflanzenzelle von A. Wigand.

trokken te zijn; binnen iedere cel zag hij een deel van dien balsem als wandbekleeding of droppelsgewijze te samen gevloeid; langzamerhand werd de geheele celholte daarmede gevuld en tegelijkertijd nam de dikte der celwanden af, die ten slotte als flauwe omtrekken in de structuurlooze harsmassa verdwenen. Aanvankelijk kon hij de mergstralen nog herkennen en zelfs, als de structuur reeds verdwenen was en de massa geheel in alkohol oploste, kon hij door chloorzinkjood nog eene blauwe verkleuring bewerken; hetgeen hij als een bewijs aanmerkte, dat de cellulose nog niet geheel in hars was overgegaan. Hetzelfde nam hij waar in de schors, waar zoowel het parenchym als het collenchym en de steencellen aan de harsvorming deel namen.

Pinus strobus leverde hem ongeveer dezelfde resultaten; ook door onderzoekingen op Copal en hars uit klimopstammen, benevens Bdellium, Myrrhe, Wierook, Asa foetida, Ammoniacum, Opoponax enz. uit den handel kwam hij tot hetzelfde besluit. Als bijzonder leerrijk in dit opzicht geeft hij op Res. Xanthorraea rubra.

Een ander voorbeeld, van deze wijze van harsvorming, geeft Dr. Harz in Polyporus officinalis 1). Uit zijne waarnemingen besluit hij, dat ook hier verdikking van den celwand voorafgaat en deze dus zelf het materiaal voor de hars levert.

De onderzoekingen van v. Mohl betreffende de inlandsche coniferen benevens Pinus nigricans, Pinus strobus en Abies sibirica 2) strekken zich meer over het voorkomen van harsgangen uit. Als de zetel der harsvorming geeft hij op de groene parenchymateuse schors. Hierin liggen intercellulaire ruimten, omgeven van eene

---

1) Bulletin der kais. Ges. d. Natrfrsch. zu Moskau: 1868. No. 1. Hij maakte hierbij gebruik van de eigenschap dezer hars om lood- of kwik-verbindingen te kunnen vormen. De doorsneden werden in eene oplossing van azijnzuurlood of sublimaat gelegd en na eenigen tijd uitgewasschen, vervolgens met zwavelwaterstof behandeld. Nu kleurt zich de metaalharsverbinding, bij het gebruik van lood, bruin bij dat van kwik zwart. Hij voegt er evenwel bij, dat hetgeen hij hier hars genoemd heeft, waarschijnlijk een mengsel is van verschillende organische verbindingen.

2) Botanische Zeitung. 1850. s. 332.

of meer lagen kleine dicht aan elkander sluitende cellen, welke hij als de organen beschouwt, die de hars bereiden en afscheiden. Hij houdt het er voor, dat het ontstaan dezer kanalen, door uiteenwijking van de parenchymcellen der schors, reeds voldoende door Meyen 1) was aangetoond, hij voegt er alleen nog maar bij, dat de kleine cellen, die den wand dezer ruimten vormen, gevormd worden door deeling van de uit elkander wijkende schorscellen. In het hout vond hij bij al de genoemde boomen harsgangen, behalve bij Abies sibirica en pectinata.

In de oudere jaarringen vond hij hars als geïnfiltreerde stof, en daar volgens hem, het hout van Abies pectinata de harsafscheidende organen mist, moet de hars, die in de afgestorvene binnenste houtlagen voorkomt, van de schors afkomstig zijn. Hoe de hars daar komt, kon hij moeielijk uitmaken, maar hij twijfelt er geenszins aan, of die afzetting staat in verband met het ophouden der vegetatie en de hiermede gepaard gaande vermindering van het waterige celsap. Bij Abies pectinata vond hij deze infiltratie slechts plaatselijk in het hout der takken, maar bij Pinus sylvestris en verwanten eenigermate algemeen in het kernhout der stammen. Ook hier gelooft hij, dat die verplaatsing van de hars uit de schors naar het hout niet een gevolg van de levenswerkzaamheid is, maar integendeel van de vermindering daarvan.

De opgaven van von Mohl omtrent het voorkomen van hars en harsgangen, voor het overige juist, zoo als ik zelf bij mijne waarnemingen bevestigd vond, waren dit niet wat aangaat Abies sibirica en pectinata, evenmin die van Schacht. 2)

---

1) Ueber die Secretionsorgane der Pflanzen. 1837.

2) Bot. Zeit. 1862. In zijn Lehrbuch der Anatomie und Physiologie der Gewächse 1859 zegt Schacht, dat de olie bij Citrus, evenals de hars der Coniferen in de zeer dunwandige cellen, die de bewaarplaatsen omgeven, bereid wordt. Hij herroept hier de meening in zijne »Pflanzenzelle" geüit dat de kanalen bij de Coniferen door resorbtie van cellulose ontstaan, daar de wanden der geheel met hars gevulde houtcellen van Pin. canar. bleken in chemische samenstelling niet veranderd te zijn, en verklaart hier de vorming der kanalen door het terugblijven in groei van bepaalde celreeksen; p. 63 zegt hij: dat

Hieromtrent heeft ook Dippel 1) eene verhandeling geleverd. Hij onderscheidt bij Abies pectinata, 1e enkele harscellen, 2de harsbevattende grootere celgroepen 3e ware harsgangen. De *eersten* trof hij gewoonlijk aan in de, uit dunwandige wijde cellen gevormde, deelen der jaarringen. In de jongere bovenste deelen vond hij zelden hars in deze soort van cellen. In de oudere deelen waren zij óf geheel met hars gevuld óf deze vormde eene wandbekleeding. In den winter waren zij met amylum gevuld, dat met het begin der vegetatie verdween en vervangen werd door een sterk licht brekend, geelachtig, in alkohol oplosbaar vocht, (dus, zegt hij, terpentijnolie). Ook in de meer naar onder gelegen deelen verdween langzamerhand het amylum en kwam er hars voor in de plaats; soms vond hij beiden nog tegelijk in ééne cel.

De *tweeden*, gewoonlijk dicht achter de nauwe, sterk verdikte cellen van het buitenste gedeelte der jaarringen geplaatst, onderscheidde hij van de vorigen, doordat zij altijd van eenige rijen houtparenchymcellen, die in den winter amylum bevatten en zelfs in oudere deelen niet allen met hars gevuld werden, omgeven waren.

Ook de ware, zich in het binnenste gedeelte der jaarringen bevindende en met de mergstralen in verbinding staande harsgangen, zag hij steeds omgeven van houtparenchymcellen, die in den winter amylum bevatten.

Behalve deze normale harskanalen nam hij nog, even als bij andere coniferen, harsbuilen (Harzgallen) waar, die door eene abnormale

---

de hars uit zetmeel en zijne omzettingsproducten moet ontstaan zijn, daar zij als hars in de epitheliumcellen, die amylum of verwante stoffen bevatten, niet voorhanden is. Op een andere plaats van de harsafscheiding door den Berk sprekende, geeft hij op, dat de harsen waarschijnlijk oxydatieproducten van aetherische oliën zijn. Hij betwijfelt het voor de dennenhars omdat, zegt hij, deze in alle jonge deelen vloeibaar is en eerst verharst in de met lucht gevulde harsgangen. De hars in de mergstraalcellen en evenzoo die in de houtcellen der Taxineeën en Cupressineeën, beschouwt hij niet als een afscheidingsproduct, maar als middellijk of onmiddellijk uit amylum gevormd.

1) Bot. Zeit. 1863. s. 253. Zur Histologie der Coniferen von L. Dippel. Die Harzbehälter der Weisstanne und die Entstehung des Harzes in denselben.

celontwikkeling en daaropvolgende (althans gedeeltelijke) desorganisatie der celwanden ontstaan.

Het *ontstaan* van hars in het hout van Abies pectinata is dus, volgens hem, *altijd* aan het parenchym gebonden, en nooit zag hij het normaal in eigenlijke houtcellen.

Het gaat *altijd* uit van de verandering van den *inhoud* der cellen, die in den winter uit amylum bestaat; maar, als behalve deze nog eene desorganisatie van celwanden plaats heeft, hetgeen alleen bij echte harsgangen en dan nog enkel in hun middengedeelte het geval is, dan moet dit niet als de oorzaak, maar als het gevolg van de harsvorming, dus als een secundair verschijnsel opgevat worden.

Het normale proces der harsvorming beschrijft hij aldus: het gedurende den winter, in de mergstralen en houtparenchymcellen, in groote hoeveelheid voorhanden amylum vervalt, gedurende de vegetatieperiode, na afgifte van zuurstof, in water en terpentijnolie ($5\ C_{12}\ H_{20}\ O_{10} = 3\ C_{20}\ H_{32} + 2\ H_2\ O + 48\ O$); deze laatste wordt in 't begin gedeeltelijk in hars veranderd, door opname van zuurstof ($2\ C_{20}\ H_{32} + 6\ O = C_{40}\ H_{60}\ O_4 + 2\ H_2\ O$): het overige blijft als oplosmiddel voor de hars, tot later de geheele hoeveelheid in hars veranderd schijnt en deze eene grootere vastheid verkrijgt, waarna eene normale vermeerdering niet meer plaats vindt.

Alvorens verder te gaan, moet ik hier even teruggaan tot Meyen, die in het reeds aangehaalde werk het voorkomen van eenige harsige stoffen beschrijft, zonder er evenwel een besluit omtrent hun ontstaan uit te trekken. Zoo vermeldt hij, dat zich bij Lysimachia punctata in het merg, cellen bevinden, in welke eene harsige roodgeel gekleurde stof is afgescheiden die, oorspronkelijk vloeibaar, later vast wordt terwijl het volumen afneemt; zij bestaat dan uit fijne staafjes. In het diachym der bladen van dezelfde plant, alsmede bij Lys. vulgaris, vond hij eene soort van houders, die rondom met groengekleurde cellen omgeven waren en een dergelijk afscheidingsproduct bevatten. Bij de Aloë komen *harsbollen* in de cellen voor, waarvan hij de vorming aldus opgeeft: Eerst kleurt zich het celsap geelgroen, later wordt het

weder ongekleurd, en dan bevinden er zich harsbollen in; eindelijk verdwijnt het celsap geheel en treedt er hars voor in de plaats, die hard wordende, inkrimpt en zich als strepen tegen den wand aanlegt. De harsbollen schijnen soms hol en met eene andere stof gevuld te zijn, of van binnen weder uit kleinere bolletjes te bestaan. Bij de Valeraniecëen komen in de cellen der buitenste lagen van den wortel harsbolletjes voor, maar nooit tegelijk met amylumkorrels in dezelfde cel; alleen de meer binnenwaarts gelegen cellen bevatten veel amylum. Bij de Scitamineeën vond hij voornamelijk in den wortel enkele cellen (dikwijls midden tusschen amylum bevattende cellen in) met groenachtig gele of geelbruine harsbolletjes. Ook in het stengelweefsel dezer familie, voornamelijk in de buitenste lagen, trof hij niet zelden harsdroppels aan binnen in cellen; deze droppels bestaan eerst uit olie, later worden zij hard. Nog vond hij in de wortels der Umbelliferen harsgangen, midden tusschen amylumbevattende cellen in, deze bevatten eerst olie, later harsachtige en gomachtige stoffen. Hierbij zij ook nog vermeld dat Dr. N. W. P. Rauwenhoff (Bijdrage tot de kennis van Dracaena Draco, 1863) bij Dracaena Draco meende op te merken, dat de roode hars ontstaat door de inwerking der lucht op kleurlooze olieachtige droppels in de schors aanwezig. Deze doortrekken het weefsel dat dan afsterft en verscheurd wordt.

Over hars in den vorm van korrels voorkomende, heeft Wiesner geschreven 1). Hij noemt deze harsmeel, in overeenstemming met de namen zetmeel en looistofmeel.

Hij onderzocht nader die korrels, welke voorkomen bij Acer, Ulmus, Fagus, Quercus, Protea enz. Uit hunne verhouding tegenover water, alkohol, kali, iodium, chroomzuur en ijzerchlorid besluit hij, dat zij bestaan uit hars, cellulose, granulose, looistof en eene door alkaliën zichtbaar wordende kleurstof. Zij zijn verder kogelvormig of afgeplat, dikwijls hol en dan met lucht of eene andere lichtbrekende stof gevuld. Zij werken, evenals jonge amylumkorrels,

1) Sitzungsberichte der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften. Bd. LII. Heft. 1. 1865 Juni. Ueber die Entstehung des Harzes im Innern der Pflanzenzellen von Dr. Julius Wiesner.

onder den microscoop als verzamelende lenzen en schijnen evenals deze uit lagen te bestaan. Hij bevond dat deze korrels ontstaan òf uit amylumkorrels òf uit looistofkorrels, hetgeen nog waarschijnlijker wordt door dat de cellen, waarin de harsvorming plaats vindt, geen plasma meer bevatten, maar eenen grof korreligen inhoud bezitten, die nu eens enkel uit amylum, dan weder uit amylum en looistofkorrels bestaat. Het trapsgewijze toenemen van de oplosbaarheid der looistofkorrels in water is een bewijs voor hun ontstaan uit amylumkorrels. De in water moeielijk oplosbare of geheel onoplosbare, die reeds looistofreactie geven, zijn tusschenvormen en voornamelijk deze, gelooft Wiesner, dat in hars worden omgezet.

Eene rij van waarnemingen omtrent het genetisch verband tusschen zetmeel en looistofkorrels aan de eene, en harskorrels aan de andere zijde, toonde hem aan, dat men alle mogelijke overgangen vindt, zoowel in optische als in chemische verhouding. Al zijn nu deze waarnemingen, zegt hij l. c., niet in staat het chemisch proces bij het ontstaan der hars op te helderen, toch blijkt het voldoende, dat eene groote hoeveelheid van de natuurlijke hars uit amylum middellijk of onmiddellijk geboren wordt, dat het aldus ontstane lichaam uit lagen bestaat en met betrekking tot zijnen bouw, even als de looistofkorrels van Hartig, eene pseudomorphose van zetmeel is. In het levende organisme zet zich het amylum in suiker, dextrin, looizuur enz. om; in het afstervende weefsel verandert het zich in arabin of in hars, die beiden, als eindproducten der stofwisseling, voor het verdere leven der plant van geene beteekenis meer zijn.

Aan het eind van de verhandeling, waaraan het bovenstaande ontleend is, eenige opmerkingen mededeelende over het ontstaan der harsen in 't algemeen, schaart hij zich aan de zijde van Karsten en Wigand. Hij bevond namelijk, dat een groot gedeelte der harsen door desorganisatie van celwanden ontstaat en dat de harsvorming in het celweefsel van binnen naar buiten voortgaat b.v. in houtcellen van Pinus nigricans. In de cellen van Acer, Ulmus en Protea, die harsmeel bevatten, vond hij ook de binnenste lagen van den celwand in hars omgezet.

Daar het looizuur in de gevormde hars niet meer is aan te toonen, houdt hij dit voor de stof, waarin cellulose en granulose eerst moeten overgaan. Hij gelooft, dat de celwanden zich laagsgewijze eerst in looistof, daarna in hars omzetten. Hars is dus nooit een product van afscheiding, maar van omzetting, dat eerst bij het afsterven der weefsels ontstaat. Daar, zegt hij, niets pleit voor het ontstaan der hars uit aetherische olie, kan men eveneens het omgekeerde aannemen, en hiervoor zijn dan zoowel een mechanische, als een chemische reden aan te voeren; want de vaste celwand vervloeit, week wordende, tot hars; terwijl men zich kan voorstellen, dat cellulose, looistof, harszuur en aetherische olie, door voortgezette reductie, uit elkander ontstaan 1).

Vogl 2) kwam door het onderzoek van Cortex chinae novae, omtrent het ontstaan der harskorrels tot hetzelfde besluit, als Wiesner. Ook hij is van meening, dat men in geen enkel opzicht gerechtigd is, de vorming van harsen alleen uit de omzetting van aetherische oliën af te leiden.

Voor Pinus Pinea bevestigt Sachs 3), dat de celreeksen der

1) Dat hij nog niet van meening veranderd is, blijkt ten duidelijkste uit het reeds in de inleiding aangehaalde werkje, waarin hij onder anderen op pag. 68 zegt: dat bij vele coniferen de hars, even als tragacanthgom, door chemische metamorphose van celweefsel gevormd wordt. Slechts in een geval geeft hij toe, dat de hars, even als alle andere stoffen, in den celinhoud gevormd en daarna in de gangen afgescheiden wordt, namelijk bij den Mastikboom. Op pag. 84: de harsen vormen meestal een bestanddeel van den celwand, die dan dikwijls geheel in hars verandert, zooals bij de Coniferen. Op pag. 86: Als hars in grootere hoeveelheid als product van chemische metamorphose van een weefsel ontstaat, dan vormen zich, in het inwendige der betreffende plantendeelen, met hars gevulde holten, zoogenaamde harsgangen b.v. in alle Coniferen. Op pag. 101. De balsem der Abietineeën vormt zich deels in de schors, deels in het jonge hout; op beide plaatsen levert, zoowel de celwand als de celinhoud (zetmeelkorrels), de grondstof voor de hars. In de schors schijnt steeds de celinhoud, in het splint de celwand de hoofdmassa dezer grondstof te leveren.

2) Botanische Zeitung 1866, s. 3. Ueber Harzkörner in der Rinde von Portlandia grandiflora von Dr. August Vogl in Wien.

3) Julius Sachs, Experimental-Physiologie der Pflanzen s. 360. 1865. Uit zijn Lehrbuch der Botanik. 1868, blijkt, dat hij zijne opgaven omtrent de harsvorming van Müller heeft overgenomen.

schors, welke later hars bevatten, aanvankelijk met looistof gevuld zijn.

Unger 1) houdt de hars voor een afscheidingsproduct, en de verandering van cellulose in hars voor eene hypothese. Daar de voorwaarden voor diffusie, volgens hem, hier ontbreken, stelt hij zich de harsvorming aldus voor: „de hars ontstaat voornamelijk uit den celinhoud, door stofwisseling, maar aan de in voortdurende omzetting begrepene celvliezen moet het vermogen toegekend worden, om met het afzetten van de vernieuwde cellulosemoleculen, de vreemde verbindingen, òf gelijktijdig bij hun ontstaan, òf ook later, naar buiten af te scheiden.

Hofmeister 2) is van meening, dat de harsen ontstaan uit aetherische oliën, maar de harsgangen door vervloeiing van celwanden. Hij zegt dat in den zomer bij takknoppen van Pinus Laricio, die tot ontplooiing in de volgende lente bestemd zijn, duidelijk waar te nemen is, dat de beginselen der toekomstige harsgangen, voor zoover zij nog niet volkomen gevormd zijn, uit strengen van 2—5 cellen (op de dwarse doorsnede) bestaan, die vele kleine droppels balsem bevatten. In het weefsel, dat de balsemhoudende celstrengen omgeeft, volgt herhaalde celdeeling, door tusschenschotten, die tot de wordende gangen tangentiaal staan. Als de wanden dier cellen vervloeien, ontstaat de harsgang. Hetzelfde geval heeft, volgens hem, bij Pinus Strobus plaats.

1) Grundlinien der Anatomie und Physiologie der Pflanzen von Dr. F. Unger. 1866. s. 83.

2) Handbuch der physiologischen Botanik von Wilh. Hofmeister. 1867. In dit werk, (Bd. I, pag. 226), beschrijft hij ook eene proef om te bewijzen, dat de celwanden, al zijn zij met eene vloeistof gedrenkt, toch doordringbaar blijven voor eene andere, die daarmede niet mengbaar is. Hij bracht namelijk dunne doorsneden van pijnhout, van het endosperm van Phytelephas macrocarpa, van het bastgedeelte der vaatbundels van Iriartea exorrhiza, die met amandel- of citroenolie doortrokken waren onder den microscoop in veel water, dat met eene ammoniakale karmijn-oplossing gekleurd was en zag toen, dat de olie in droppels werd uitgedreven, terwijl er water voor in de plaats trad. Drenkte hij omgekeerd niet te dunne doorsneden van Phytelephas macrocarpa met ammoniakale-karmijnoplossing, en bracht ze, na afdrooging met vloeipapier, in citroenolie, dan verdrong deze uit de celwanden en den celinhoud de karmijnoplossing, die als roode droppels werd uitgedreven.

Eene scherpe kritiek op vroegere onderzoekingen van andere physiologen benevens vele nieuwe belangrijke waarnemingen leverde Müller 1).

Hij stelde zich ten doel aan te toonen, in welke betrekking de desorganisatie der celvliezen staat tot de harsen, aetherische oliën en mengsels van dezen met gom en slijm. Hij gaat hierom de ontwikkelingsgeschiedenis na, volgens de methode die Sachs b.v. voor amylum heeft aangewend, door namelijk, van het eerste optreden bij het vegetatiepunt, of in den cambiumring af, tot aan de plaats der grootste ophooping toe, alle cellen te doorzoeken.

De waarneming van Dippel, dat het amylum in de cellen afneemt, naarmate de hars toeneemt, bevond hij juist; evenzoo het voorkomen van amylum met hars overtrokken; of ook wel van amylum met harsdruppels tegelijk in dezelfde cel.

Met hars doortrokken houtcellen houdt hij niet, zoo als Wigand, voor een overgangstoestand van houtcellen in hars, omdat hout geheel met hars gedrenkt, dubbelbrekend werkt in het gepolariseerde licht, even als wanneer het met water gedrenkt is. Hij is door de proef van Hofmeister overtuigd dat de celwand doordringbaar is voor hars en aetherische olie. Hij keurt de chemische reacties van Wiesner sterk af en beveelt eene kleuringsmethode aan. 2)

---

1) Pringsheim's Jahrbücher für wissenschaftliche Botanik V. s. 387. Untersuchungen über die Vertheilung der Harze, ätherischen Oele, Gummi und Gummiharze und die Stellung der Secretionsbehälter im Pflanzenkörper von Dr. N. J. C. Müller.

2) Hij gebruikt hiertoe den wortelbast van Alcanna tinctoria.

Men gaat aldus te werk: het praeparaat ligt in water; men snijdt een dun glad stukje van genoemden bast, ongeveer zoo groot als het praeparaat, wrijft het tusschen duim en wijsvinger met een droppel water om het poeder te verwijderen, legt het daarna op het praeparaat, brengt op beiden een dekglaasje en voegt nu aan den rand een droppel alkohol toe. Na 2—3 minuten neemt men den bast weg en vindt nu (als de alkanna ten minste niet te arm aan kleurstof was) de harsdroppels schoon rood gekleurd, veel donkerder dan de omgevende vloeistof. Harslooze protoplasmamassa heeft ¼—½ uur noodig om dezelfde kleur te krijgen. Behandelt men nu het praeparaat met alkohol, dan verdwijnen de droppeltjes en kunnen bij een tweede kleuring niet meer worden waargenomen; dit laatste dient tot contrôle om ze van droppeltjes vette olie te onderscheiden.

Het voorkomen van slijm en gom, ontstaan door eene plaatselijke vervloeiing van celvliezen, (hoewel dikwijls slechts tot enkele vaten in het hout beperkt) nam hij veel algemeener waar, dan von Mohl en Wigand. b.v. bij Laurineeën, Araliaceeën, Cycadeeën, Marattiaceeën, Terebinthaceeën en Compositae. Harsen aetherische oliën enz. zag hij óf opgehoopt in bevoorrecht groeiende cellen (Laurineeën), óf afgezet in eigenaardige vergaârplaatsen. De coniferenhars trof hij in afwisselende hoeveelheid in de cellen der eindknoppen en bladbeginsels, zoowel als in die van het oudere hout en schorsweefsel aan 1). Bij de Umbelliferen vond hij hars en aetherische olie in de vruchten, bladen, stam en wortel, ver van de zoogenaamde gangen verwijderd. Van veel belang is de opmerking, dat de in cellen voorkomende hars aanvankelijk geen zure reactie heeft, maar die eerst verkrijgt, na lang aan de lucht te zijn blootgesteld geweest.

Tegen de zienswijze van Karsten en Wigand voert hij onder anderen nog het volgende aan: „Het axioom van Karsten: „Harsen kunnen niet door georganiseerde celwanden dringen" maakt de gevolgtrekking noodzakelijk, dat harsgangen door resorbtie van harsbevattende cellen ontstaan. De hypothese, dat harsen zelve desorganisatieproducten van den celwand zijn, maakt in verband met de vorige uitspraak het bestaan van jonge asdeelen van vele harsbevattende planten tot eene theoretische onmogelijkheid; want de cellen van zulke knoppen bevatten rijkelijk hars en van eene resorbtie kan hier geen spraak zijn. Neemt men aan, dat de hars in de gangen het eindproduct eener resorbtie van cellulose is, dan is het niet in te zien, van waar de hars komt in cellen, waar geene resorbtie waar te nemen en geen gang voorhanden is." Karsten's opgave dat die harsdroppeltjes blaasjes zijn met een omhullend vliesje, noemt hij uit de lucht gegrepen.

Uit zijne waarnemingen komt hij tot het besluit dat de gangen ontstaan door uiteenwijking van cellen; zoo bv. bij

1) Tot dergelijke onjuiste besluiten kwam hij door zijn kleuringsmethode.

de Coniferen. Hij ging bij Pinus taurica en Abies excelsa de ontwikkeling na en vond door zijne kleuringsmethode, dat de cellen der jonge coniferentakken, die dicht bij het meristeem liggen, lang met hars en aetherische olie in droppels gevuld zijn, vóór dat in den gang een spoor van hars was aan te toonen; ook de grenscellen vond hij reeds geheel met hars gevuld eer merkbare sporen in het kanaal diffunderen.

In December vond hij het parenchym der primaire schors arm aan hars, in den zomer en in de lente daarentegen rijk. Hij kon niets waarnemen, dat op eene andere verplaatsing der hars wees dan door diffusie, en van een onmiddellijken overgang van amylum in hars in den zin van pseudomorphose kon hij niets bemerken; nimmer zelfs nam hij aan die droppels eenig bewijs van lagen waar.

Als het geschiktste voorwerp om overtuigd te worden, dat bij de vorming van de in alle parenchymcellen voorkomende heldere hars en de uitstooting er van in de intercellulaire ruimten, aan eene resorbtie van celwanden in 't geheel niet behoeft gedacht te worden, noemt hij de secundaire schors van Callitris.

Dicht bij het cambium liggen (op de dwarse doorsnede) in afzonderlijke elliptische ruimten zeer groote harsmassa's, die oogenschijnlijk door resorbtie van weefsel gevormd zijn. De regelmatige bouw der schors evenwel pleit hiertegen. De bastparenchymcellen, die tot vorming van den sandarachgang uit elkander wijken, toonen geene celvermeerdering, zooals bij Abietineeën en Cycadeeën; de hars afscheidende grenscellen hebben geen bevoorrechten groei, zooals bij Pinus en werken niet op 't gepolariseerde licht. Evenzoo word de gang gevormd bij Pittosporum.

Ook bij de Terebinthaceeën behoort de schors tot die gedeelten der plant, die het rijkst aan hars zijn. De ontwikkeling van den gang is even als bij de Coniferen. De eerste toestanden dezer intercellulaire ruimten zijn in de cambiale schorscellen bij Rhus viminalis en Pistacia gemakkelijk na te gaan en het blijkt ook hier duidelijk, dat aan geene resorbtie te denken valt. De mastikhars

is, even als die der Rhussoorten, in de gangen, als volkomen heldere vloeistof afgescheiden. In den herfst bevatten de schorsparenchymcellen rijkelijk amylum en kristallen, terwijl in den zomer uit de doorsnede een melkachtig sap, eene emulsie van gomachtige stoffen met hars, vloeit. Beziet men eene versche, dunne, dwarse doorsnede van de schors in den herfst, dan blijkt het, dat de inhoud der harsgangen uit eene geheel homogene, heldere harsmassa bestaat, terwijl de cellen van de sekundaire schors deels gevuld zijn met een waterigen inhoud, waarin kleine, heldere harsdroppels drijven, deels met eene emulsie. Door eerst met alkanna te kleuren en daarna met alkohol uit te trekken zag hij dat sommige cellen amylum bevatten, maar dat dit in de cellen die rondom het kanaal gelegen waren, ontbrak.

Hanstein 1), die voornamelijk de harsafscheidende organen der knoppen beschreven heeft, kon ook hierbij niet stellig uitmaken, hoe de hars ontstond. Wel meent hij, dat zij, in de cellen gevormd, in staat is als druppels door den celwand te dringen, maar toch blijft het ontstaan uit cellulose voor hem eene onopgeloste vraag. Juist doordat hij tusschen de organen, die de slijm en die welke de hars afzonderen, geen verschil kon bemerken, vermoedde hij dat er tusschen gom en hars eene innige betrekking bestaat. Het metaplasma, dat zich vóór de gom en harsbereiding in de cellen bevond, reageerde sterk op hetgeen hij amyloïd noemt, en minder op looistof. Hij verwachtte dat, als de hars door den celwand diffundeert, er te eenigertijd zoovele moleculen tegelijk in voorhanden zouden zijn, dat de aanwezigheid, even als bij met hars gedrenkte celwanden, optisch

1) Botanische Zeitung. 1868. No. 43, 44, 45, 46. Ueber die Organe der Harz- und Schleimabsonderung in den Laubknospen von Johannes Hanstein. Als reagens gebruikte hij eene oplossing van ongeveer gelijke deelen anilinviolet en rosanilin in verdunde alkohol. Hierdoor werden niet alleen alle harsdeeltjes gekleurd, maar ook de andere deelen der cellen komen karakteristiek te voorschijn, daar eenigen, zooals het protoplasma, de kleurstof, zooals zij is, opnemen, namelijk violet, terwijl andere haar in rood en blauw scheiden; zoodat hars meest eene zuiver blauwe, gom en verwante amyloïden roode kleuren krijgen, (de slijmdropjes rosé-vleeschkleurig); gaat de kleur in het vosroode over, dan is dit een bewijs voor looistof.

door een sterker lichtbrekend vermogen en chemisch door eene kleurreactie aan te toonen zouden zijn, doch nimmer zag hij zijn vermoeden bevestigd; steeds was de celwand, zoowel aan de buiten- als aan de binnenzijde, scherp van de harsmassa afgescheiden, terwijl hij bij de gomvorming er onmerkbaar in overgaat.

Hij komt evenwel door zijne waarnemingen tot het besluit, dat de hars soms in een anderen vorm den celwand doordringt en eerst daarna in hars overgaat, welk proces echter ook binnen de cel kan plaats hebben. Ook het verband tusschen de amyloïd en looistoffen en de hars was niet duidelijk; toch meende hij op te merken, dat zij laagsgewijze verdeeld zijn en er zich meer amyloïdstof in de afscheidende cellen bevindt dan looistof.

Eene zeer belangrijke bijdrage schreef eindelijk Frank 1), waarin hij de vorming der harsgangen in het hout van Pinus sylvestris beschrijft, door deeling eener cel in vier uit elkander wijkende dochtercellen. De moedercel bevat protoplasma; de dochtercellen blijven dunwandig even als de hen omgevende langgestrekte cellen. Ook in den volwassen toestand is in de epitheliumcellen slechts protoplasma en geen hars voorhanden. In sommige krachtig ontwikkelde looten vullen zich de aangrenzende houtcellen en mergstraalcellen met hars, de celwanden verdwijnen en er vormt zich eene met hars gevulde holte. Omtrent het ontstaan der hars zelve laat hij zich onduidelijk uit, daar hij haar opgeeft als een product van den celinhoud en tevens aanneemt, dat de celwanden waarschijnlijk ook in hars overgaan. Een ontstaan van de gangen door deeling beschrijft hij ook voor de bladen en de schors, maar hier werd, door verdere deeling der epitheliumcellen, hun aantal vergroot. De moedercel bezit in de bladen geen chlorophyll, de aangrenzende cellen verliezen weldra het chlorophyll en krijgen verdikkingslagen, In het schorsparenchym is eerst na de vorming der kanalen chlorophyll voorhanden. Ook van de harsbevattende holten in de bladkussens bij Thuja occidentalis beschrijft hij de vorming door uiteenwijking.

In den bast van oudere stammen komen groote harsbevattende

1) Beiträge zur Pflanzenphysiologie van Dr. Albert Bernhard Frank. 1868.

holten voor, die in de jongere geheel ontbreken; deze ontstaan doordien van eenige cellen, die zich met hars vullen, de wanden opgelost of waarschijnlijk indirect in hars omgezet worden, omdat de wanden reeds dunner worden vóór dat er hars in de cellen, die behalve amylum nog stikstofhoudende stoffen bevatten, voorhanden is.

Uit dit overzicht blijkt dus voldoende, dat de opvatting van Karsten en Wigand, al wordt zij ook door vele latere onderzoekingen tegengesproken, de aanleiding geweest is tot een grondiger onderzoek naar het ontstaan der harsen. Dat men zich daarbij dikwijls heeft laten misleiden en ook wel te haastig is geweest, met uit het in een bijzonder geval waargenomene tot het algemeene te besluiten, zal wel geene opzettelijke aanwijzing behoeven.

---

## C. *Eigen waarnemingen en de gevolgtrekkingen, die daaruit af te leiden zijn.*

Zoo als ik reeds in de voorrede gezegd heb, werd dit onderzoek ondernomen met het doel de stoffen te leeren kennen, waarmede de harsen in het nauwste verband staan, dus hoofdzakelijk die waaruit zij ontstaan.

Het ligt derhalve niet in mijn plan eene uitgebreide kritiek te leveren van vroegere onderzoekingen; dit zoude beter in eene monographie over harsen passen; daar het echter, bij een onderwerp waaromtrent zooveel verschil van meening bestaat, van belang is op te geven wat men bevestigd heeft gevonden, en waar men verschil heeft waargenomen, zal ik trachten dit hier kortelijk te doen.

Vooraf iets over de reagentiën die ik gebruikte tot opsporing der verschillende stoffen.

1e. Om de hars zelve aan te toonen. Het herkennen aan lichtbrekend vermogen, oplosbaarheid in alkohol en onoplosbaarheid in

water is niet voldoende, daar zij aan de eene zijde die eigenschappen met vele andere stoffen gemeen heeft, en er aan de andere zijde vele harsen zijn, die ze missen. De door Wiesner opgegeven chemische reacties voldeden mij niet; de methode van Müller, door kleuring met alkanna, is niet zeer geschikt, daar deze kleur ook door vele andere stoffen wordt opgenomen en het gelukken van vele bijkomende omstandigheden afhangt, die men niet altijd in zijne macht heeft; waarom zij, vooral in twijfelachtige gevallen, niet veel vertrouwen verdient. De kleuring met anilinekleuren, door Hanstein aanbevolen, is mij nimmer gelukt, niettegenstaande ik allerlei soorten van anilinekleuren van verschillende fabrieken afkomstig heb beproefd. Er had wel kleuring plaats, maar niet in dier voege, als door Hanstein is opgegeven geworden, althans niet zóó, dat er iets uit op te maken was.

Het gebruik van azijnzuurlood of chloorkwik 1) en daarna van zwavelwaterstof gaf, door het steeds aanwezig zijn van looizuren en eiwitstoffen, die beiden de eigenschap hebben van met lood of kwik onoplosbare verbindingen aan te gaan, geene bruikbare resultaten.

Eindelijk besloot ik eens te beproeven of hier de door Unverdorben opgegeven eigenschap van vele harsen van met eene alkoholische oplossing van azijnzuurkoper een groen praecipitaat te geven, in toepassing te brengen zou zijn. De uitkomsten hiervan waren niet bevredigend, maar gaven toch aanleiding, tot het nemen eener proef met eene waterige oplossing, die de verlangde uitwerking deed. 2)

Ik plaatste de plantendeelen gedurende eenige, meest vijf à zes dagen, in eene verzadigde oplossing van azijnzuurkoper in water, waarna ik ze eerst met *gedistilleerd* water afwiesch vóór ik er doorsneden van maakte. De hars werd door deze behandeling smaragdgroen gekleurd, waarin nog bij verschillende harsen ver-

---

1) Zie pag. 27 noot.

2) Van dit reagens is door den Hoogleeraar Suringar melding gemaakt in eene vergadering van de Afdeeling Natuurkunde der Koninklijke Akademie van Wetenschappen. 26 November 1870.

schillende schakeeringen zijn waar te nemen. Met dit reagens kon ik in verreweg de meeste planten, die ik onderzocht heb, met juistheid de hars 1) van andere stoffen onderscheiden en de plaats waar zij zich bevond, aanwijzen, daar geene andere stoffen die kleur aannemen; wel werden de looizuren, glucosiden en vermoedelijk ook de eiwitstoffen er meer of minder roodbruin door gekleurd, maar de groene kleur neemt alleen de hars aan 2).

2e. Om looizuren aan te wijzen gebruikte ik aanvankelijk ijzerchlorid, dubbel chroomzuurkalium en soms kali, door welk laatste reagens zij rood gekleurd worden. Hiervan zou het chroomzuurkalium, omdat het eene onoplosbare verbinding geeft, de voorkeur verdienen, zoo het niet even als kali ook op andere stoffen werkte en men dus toch om zeker te zijn, zijne toevlucht tot vergelijkende proeven met ijzer nemen moet. Ik gebruikte bij voorkeur azijnzuurijzer, dit leverde mij betere resultaten dan het chlorid; vermoedelijk omdat het vrij wordende chloorwaterstofzuur voor de reactie hinderlijk is.

3e. Eiwitachtige stoffen. Deze werden opgespoord met salpeterzuur, chloorwaterstofzuur of het reagens van Millon, en wanneer ik ze wenschte te verwijderen loste ik ze op in kali, azijnzuur of phosphorzuur.

4e. Amylum en cellulose werden op de gewone wijze het eerste door jood het tweede door chloorzinkjood aangetoond.

5e. Glucosiden. Deze werden aangetoond door de purperviolette verkleuring met geconcentreerd zwavelzuur, die bij verdunning blauw wordt; deze methode is wel niet zeer geschikt, omdat de kleur door de verkolende werking van het zuur slechts kort is waar te nemen, maar eene betere heb ik tot nog toe niet kunnen vinden.

6e. Glucose; ik gebruikte zoowel de door Sachs 3) aangegeven methode met zwavelzuurkoper en kali als de door Prantl 4)

---

1) Althans zoogenaamde terpeenhars.

2) Met andere koperverbindingen als zwavelzuurkoper, chloorkoper, chloorkoperammoniak gelukte het mij niet en toch zag ik onlangs in dennenhout, dat om bederf tegen te gaan met een koperverbinding gedrenkt was, de hars groen gekleurd.

3) Flora 1862, p. 289. Nägeli, das Mikroskop. II Theil. p. 510.

4) Das Inulin Beitrag zur Pflanzenphysiologie von K. Prantl. 1870.

aanbevolene met het Fehlingsche kopervocht; ik kan echter uit het optreden der reactie niet besluiten tot de aanwezigheid der glucose, daar ook vele andere stoffen bv. looizuren, aetherische oliën enz. deze reductie kunnen te weeg brengen.

7e. Aetherische olie. Tot het bepaald aanwijzen hiervan was ik niet in staat. De reductie van zilver uit zeer verdunde ammoniakale zilveroplossing leverde door de aanwezigheid van andere reducerende stoffen b.v. looizuur geene goede resultaten; beter nog voldeed mij eene oplossing van azijnzuuranilin 1) waaruit zij eene roode kleur vormen; ik durf evenwel niet beweren, dat alleen aan aetherische oliën die eigenschap toekomt en dus is de reactie nog niet afdoende.

In overeenkomst met mijn chemisch onderzoek hield ik mij voornamelijk bezig met planten uit de familiën der coniferen en terebinthaceeën; later werden ter vergelijking ook planten uit andere familiën beschouwd.

De vragen, waarop het vooral aankwam, golden vooreerst het ontstaan en het grooter worden der kanalen, omdat dáár, waar geene oplossing van cellen is waar te nemen, niet wel van een ontstaan der hars uit cellulose spraak kan zijn; ten tweede den inhoud der epitheliumcellen in vergelijking met dien der kanalen en der verderop gelegen cellen, als ook van die, welke vóór de vorming van het kanaal aanwezig zijn. Eindelijk de doordringbaarheid van den celwand voor in water onoplosbare stoffen.

Om deze laatste vraag te beantwoorden heb ik de proef van Hofmeister (pag. 34 beschreven) op doorsneden van Pin. Lar. herhaald en bevestigd gevonden.

De beide andere vragen heb ik alleen bij normale vorming kunnen beantwoorden; eene abnormale vorming uit cellulose heb ik niet voldoende kunnen waarnemen, maar blijft desniettemin mogelijk en is volstrekt met de chemische theoriën niet in strijd.

Wat de vraag naar het ontstaan der kanalen aangaat, hierop

1) Het vermoeden, dat zij wellicht ozonbevattend waren en daardoor een kleurstof hieruit vormen konden, deed mij dit middel beproeven; terpentijnolie uit den handel deed het dan ook werkelijk.

zijn slechts twee antwoorden mogelijk nl. óf door resorbtie, óf door uiteenwijking van cellen; beiden zijn gegeven, en men heeft dus voor een bepaald geval slechts tusschen die twee te kiezen. De verdere ontwikkeling evenwel, al zijn de kanalen ook door uiteenwijking ontstaan, kan toch met oplossing van cellen gepaard gaan. Dat hierbij uit de cellulose hars ontstaat acht ik niet waarschijnlijk, daar ik er nimmer eenig bewijs voor kon vinden; eer zoude ik geneigd zijn te gelooven dat er uit de cellulose slijm of gom gevormd wordt, daar ik de oplossing van cellen meestal meende waar te nemen bij die planten, welke zoogenaamde slijm- of gomharsen leveren; nog zoude het mogelijk kunnen zijn, dat het verdwijnen der cellen, in sommige gevallen althans, door fungi werd bewerkt, wier mycelium ik nu en dan in de levende plant aantrof.

In het begin van Mei begon ik mijn onderzoek met Pinus Laricio. Er was toen in het bovenste gedeelte der jonge knoppen geen amylum, maar wel looizuur en vooral in het centrale gedeelte aanwezig. Even beneden het groeipunt, waar het weefsel begint zich te differentiëren en ik nog nauwelijks een begin van afscheiding tusschen het merg en de overige deelen kon waarnemen, zag ik op de plaats van de toekomstige harskanalen der schors op tamelijk regelmatigen afstand van elkander, cellen, een weinig grooter dan de omringende en met een meer ondoorzichtig plasma gevuld. Deze cellen zag ik later in vier kleine verdeeld, welke eene kleine ruimte tusschen zich open lieten, die een weinig lager met een harsdroppeltje gevuld was. Nog lager had er celdeeling in radiale richting plaats gehad, en hierdoor was het aantal der epithelium-cellen vergroot. Deze hadden nu eene wigvormige gedaante, welke later door den groei der omringende deelen meer afgeplat werd. Bij het volwassen kanaal, midden in de loot, den inhoud der epithelium-cellen onderzoekende, vond ik deze met eiwitachtige stoffen gevuld; nu en dan waren er ook sporen van looizuur in, maar nimmer eigenlijke hars. De korrelige inhoud bevatte geen amylum, maar werd door jood bruin en door azijnzuuraniline, evenals de hars roodachtig gekleurd. De beide kringen van cellen, vol-

gende op de epitheliumcellen, bevond ik steeds sterk met looizuur gevuld en wel met opgelost looizuur, dat met ijzer eene blauwzwarte kleur aannam. In de verder gelegene cellen bevond zich het looizuur, behalve in den opgelosten toestand, nog in den vorm van bollen, die veel overeenkomst aanboden met de celkernen en soms van binnen doorschijnend waren. De eigenschap der celkernen, om kleurstoffen als indigo op te nemen, welke de looizuurbollen missen, stelde mij in staat ze voldoende van elkaâr te onderscheiden. Zij werden door azijnzuurijzer vuil groen gekleurd, maar nimmer zelfs niet de geheel doorschijnende, door azijnzuurkoper. Opmerkelijk is het, dat in de cellen, waarin zich deze looizuurbollen bevinden, gewoonlijk geene celkernen voorhanden waren, waardoor het vermoeden ontstond dat zij hieruit gevormd werden; welk vermoeden bovendien nog hierin eenigen steun vond, dat sommige kernen door indigo niet zuiver blauw maar groenachtig gekleurd werden en dus overgangstoestanden kunnen geweest zijn. In sommige der schorscellen alsmede in vele cambiumcellen, die met deze, wat hunne plaatsing ten opzichte van elkaar aangaat, in zeker verband schenen te staan, ontstond door gecontreerd zwavelzuur eene donkerviolette kleur, die door toevoeging van water in eene blauwe overging en spoedig verdween; dit wijst op het voorhanden zijn van een glucosid als bijv. Coniferin, dat deze eigenschap bezit en reeds in vele Coniferen gevonden is. 1)

Aan den voet der loot waren de kanalen weder gesloten doordien de epitheliumcellen waren uitgegroeid tot eene, die der overige cellen overtreffende, grootte; zij waren meestal gedeeltelijk ledig en bevatten nimmer hars. Dat dit werkelijk uitgegroeide epitheliumcellen waren, bleek mij toen ik hen naar boven volgende, uit elkaar geweken en daardoor het kanaal gevormd zag; verder uit de dunte hunner wanden en de eigenschap van niet op het gepolariseerde licht te werken, welke beide eigenschappen niet alleen hier, maar bij de meeste andere der harskanalen bezittende

---

1) Bv. in Pinus Strobus, Pinus cembra, Abies excelsa, en pectinata, Larix europaea enz. door Hartig. Kubel. Journ. f. pr. Chem. Bd. 97. s. 243.

planten de epitheliumcellen van het volwassen kanaal kenmerken. (Bij gom of slijmkanalen bv. bij Cycas revoluta, Hedera helix enz. werken de epitheliumcellen wel op het gepolariseerde licht en zijn de wanden ook niet zoo dun.)

Omtrent het ontstaan van dit kanaal was alzoo voldoende gebleken, dat het door uiteenwijking van cellen en niet door resorbtie van cellulose gevormd was; wat overeenstemt met hetgeen vroegere onderzoekers bij andere Pinussoorten hebben waargenomen. 1) Het is hetzelfde geval met de normale gangen in het hout en die der bladen, deze laatste worden in de schors, de eersten in het cambium aangelegd. Ik ging de ontwikkeling na in de bladbeginsels van den knop, en zag ook hier weder deeling eener cel, en daardoor vorming eener kleine intercellulaire ruimte als den oorsprong. Zeer spoedig is er in het kanaal een droppeltje hars, die door azijnzuurkoper groen gekleurd werd, even als de hars die door de dekschubben wordt uitgezweet en zich tusschen deze bevindt (het onderste gedeelte der dekschubben reageert op looizuur). Bij de kanalen in de bladen is de omgeving anders dan in de schors; hier volgen twee rijen dikwandige cellen; de reacties waren door de aanwezigheid van het chlorophyll minder duidelijk waar te nemen, looizuur evenwel was voorhanden.

Wat de regelmatige kanalen in het hout aangaat, wier vorming ik zoowel in den knop, als in het cambium van oudere gedeelten waarnam, ook deze geschiedt door de uiteenwijking van vier cellen die door deeling eener grootere cel ontstaan zijn. Het voorkomen van hars in deze ruimte heeft niet zoo spoedig plaats, als bij de schorskanalen, soms is er zelfs in 't geheel geen hars in aanwezig of vormt zich geen kanaal. Verdere deeling der epitheliumcellen nam ik niet waar; zij zijn in den beginne gezwollen, maar worden later plat en gerimpeld; zij zijn door parenchym omgeven, 't welk zich door eene fuchsinoplossing niet zoo spoedig kleurt als de houtvezels en hierdoor zeer goed zichtbaar gemaakt kan worden. Zij staan met de mergstralen in verbinding, die ook looizuur be-

1) Zie het historisch overzicht.

vatten en soms hars. In het cambium worden vele cellen met looizuur aangetroffen; ook vond ik deze stof in die houtvezels, welke tegen het merg aanliggen; onder deze laatsten komen er ook vele voor, die met hars gevuld zijn. Bij de houtvezels, die zich midden in het hout, dicht bij een harskanaal, bevinden, vond ik de hofstippels met hars gevuld. Aan de buitenzijde van het cambium en aan de binnenzijde van den bast trof ik vele boven elkander staande cellen met kristallen van zuringzure kalk aan. In de primaire houtbundels vond ik looizuur in de wanden der cellen; hun inhoud werd, evenals bij die van 't volwassen kanaal, door azijnzuur-anilin roodachtig violet gekleurd. De kleur die de in het kanaal aanwezige hars met azijnzuurkoper aanneemt, is meer blauwgroen.

In het merg zag ik hier, zoo min als bij een der andere Coniferen, die ik onderzocht, kanalen met hars; dit is dus in tegenspraak met hetgeen Decandolle 1) en Sachs 2) hebben opgegeven.

Behalve deze regelmatige gangen, waarbij van geene vervloeiing van cellen iets was waar te nemen, vond ik in het najaar in 't hout gaten, waarin fragmenten van celwanden uitstaken; zij bevonden zich op de plaats der regelmatige kanalen, maar waren grooter en onregelmatig; aan de celwanden zelve was echter niets waar te nemen wat op overgang in hars duidde. Nog zag ik dikwijls bij takken, die eenige dagen in water hadden gestaan, het cambium van het hout losgescheurd of gedeeltelijk verdwenen en de daartusschen gevormde ruimte met hars gevuld 3). Eindelijk nam ik bij een knop die, ten einde de celdeeling beter te kunnen waarnemen (Nägeli), in azijnzuur was geplaatst, in de pas gevormde schorskanalen overblijfsels van celwanden waar 4); wat echter

1) Physiologie végétale. T. I. p. 274. 1832.

2) Lehrbuch der Botanik. s. 431.

3) Van dergelijke tangentiale spleten spreekt ook Schacht. Der Baum. s. 236. noot.

4) Opmerking verdient nog dat bij dit voorwerp in de epitheliumcellen der kanalen in 't hout, die geheel doorzichtig waren geworden, kleine groene korrels te zien waren; door toevoeging van alkohol werden die cellen weder ondoorzichtig; maar na plaatsing in azijnzuur kwamen zij dikwijls weder te voorschijn; waaruit deze bestaan, kon ik niet uitmaken.

geen recht geeft tot vorming door vervloeiing te besluiten 1). Integendeel als men al deze waarnemingen te samen neemt, dan blijkt het 1e, dat deze kanalen niet door vervloeiing van cellen ontstaan, noch grooter worden; 2e dat de hars als zoodanig alleen in lucht bevattende ruimten, houtvezels of kanalen voorkomt; 3e dat de hars uit de schors niet identisch is met die uit het hout en de bladen 2); 4e dat als men let op de verdeeling van het glucosid, van het looizuur, de hars en de verdere stoffen, men zeer ligtelijk tot het besluit kan komen, dat er omzetting van dit glucosid in looizuur onder vorming van zuringzuur plaats heeft, en dat dit looizuur onder den invloed van de eiwitachtige stoffen, in de epitheliumcellen voorhanden, eene stof levert, die in staat is door de inwerking der lucht, hars en terpentijnolie te vormen. Dat deze harsvormende stof eene aetherische olie is, is mogelijk, als men althans niet onder aetherische olie de koolwaterstof terpentijnolie verstaat, want deze levert niet zoo spoedig hars. Deze gevolgtrekkingen komen overeen met vele bekende feiten, waarover aanstonds meer.

Bij de splitsing dezer glucosiden vermoedde ik de vorming van glucose, en dit gaf aanleiding de bekende reacties hierop aan te wenden; maar hoewel deze tamelijk uitvielen, waren ze voor mij niet voldoende, te meer daar het gelijktijdig voorkomen van eiwitachtige lichamen, die eene violette kleur aannemen, belette de juiste plaats te bepalen, waar de reactie optrad.

Mijne waarnemingen en de besluiten, die ik hieruit trok, benevens de waarnemingen van anderen, werden nu nog bij vele andere planten getoetst. Onder de Coniferen waren het Pinus Pumilio en P. sylvestris, die ongeveer dezelfde uitkomsten leverden, evenals ook Pinus canariensis, die zeer wijde kanalen heeft en waarbij de meeste houtvezels met hars gevuld zijn.

---

1) Door het azijnzuur namelijk zwellen de celwanden en worden de eiwitstoffen opgelost, zoodat bij het maken van doorsneden licht eene weefselverscheuring plaats heeft, en hieraan is dit verschijnsel misschien toe te schrijven.

2) Dit was niet alleen uit de kleur met azijnzuurkoper op te maken, maar ook uit het vermogen om onder den invloed van water te kristalliseren, hetwelk bij de hars in de schors zeer spoedig plaats heeft. De kristalvorm was moeielijk te bepalen, daar vele kanten en hoeken afgerond zijn; naar het mij voorkwam, behoorden zij tot het monoklinische systeem.

Ter vergelijking van de door Unger in zijne Anat. u. Phys. d. Pfl. s. 205, gegevene afbeelding van met hars gevulde parenchymcellen in het hout van Pinus Cembra, werd ook deze onderzocht. Hetgeen ik hier waarnam, kwam overeen met hetgeen ik reeds vroeger bij Pin. Laricio had gezien; hars in de parenchymcellen zelfs in die, welke het kanaal omgeven, vond ik niet Bij Abies sibirica en voornamelijk bij Abies pectinata bevinden zich in de schors, behalve de regelmatige harskanalen, wier ontwikkeling met die van Pinus overeenstemt, nog ruimten, die soms met lucht gevuld zijn, in wier nabijheid ik cellen aantrof, die een hars bevatten, welke door azijnzuurkoper groen gekleurd werd 1). In het hout nam ik alleen horizontale kanalen waar, namelijk mergstralen, welke op de dwarse doorsnede twee rijen cellen deden zien, waartusschen zich een enkele maal hars bevond; verder spleten, die met hars gevuld waren, doch na uittrekking van de hars door alkohol bleek het, dat de tegenovergelegene wanden volkomen aan elkander pasten, en de wanden der houtvezels, die zich geheel gaaf voordeden in dikte noch toe, noch afgenomen waren. De mergstralen vooral bevatten veel looizuur. De opgaven van Dippel omtrent de harsvorming uit amylum kan ik niet bevestigen; wel het gelijktijdig voorkomen van amylumkorrels en van de zoodanigen, die op looizuren reageren in de cellen der mergstralen. Het voorkomen van hars in korrels ging ik nog na bij Ulmus campestris, Fagus sylvatica en Banksia integrifolia, maar bevond dat deze korrels nimmer door azijnzuurkoper werden gekleurd; ook de overige, door Wiesner opgegeven reactiën, brachten mij niet tot het besluit, deze korrels voor hars aan te zien.

Bij Larix europaea komt de hars in oudere deelen alleen voor in gangen in 't hout, in de jongere vond ik ook kanalen in de schors dicht bij de epidermis, evenzoo bij Cedrus libanotica.

Bij Araucaria Cunninghami, maar vooral bij Araucaria imbricata komt de hars veel voor in de houtvezels; in de kanalen bevond zich behalve hars ook nog eene in water en in alkohol onoplosbare stof, vermoedelijk plantenslijm.

1) Het voorkomen van aldus gekleurde hars in cellen trof ik ook nog aan bij andere planten, bv. Ficus rubiginosa, hoezeer betrekkelijk weinig.

Bij Dammara australis vond ik alles overeenkomend met Pinus Laricio, een eenigszins ander geval leverde Dammara Brownii. Het ontstaan der kanalen was wel hetzelfde als bij Pinus, maar in de volwassen kanalen bevonden zich dikwijls fragmenten van cellen, hetgeen tot het vermoeden aanleiding gaf, dat bij de vergrooting der kanalen eene verscheuring of oplossing had plaats gevonden. De hier voorkomende hars vormt niet, zoo als bij de andere coniferen, eene homogene massa, maar vertoonde zich als vele kleine korrels, die in een vocht dreven. Deze korrels werden door jodium geelachtig, en gaven met azijnzuurkoper slechts eene flauwe kleur. Zij waren in aether geheel oplosbaar, niet in alkohol. In het hout waren geen kanalen. In de schors bevinden zich, behalve looizuur bevattende cellen, nog andere, die met eene sterk lichtbrekende stof gevuld zijn.

Bij Juniperus communis, even als bij Thuja articulata en Cupressus macrocarpa, vond ik de groote met hars gevulde ruimten in de bladkussens, zoo als dit ook door anderen is opgegeven.

Bij Taxus baccata geen kanalen, maar hier, evenals bij de drie voorgaande, veel hars in houtvezels. Bij Thuja vooral was dit zeer sterk op de plaats, waar het hout van twee verschillende jaren in elkaar overgaat.

Van de overige planten, waarbij ik de hars heb nagegaan, wil ik nog aanvoeren: Cycas revoluta, waar in den bladsteel wel hars voorhanden is in vele vaten 1), doch daarentegen eene soort van slijm in de kanalen werd aangetroffen.

Bij Pistacia Terebinthus nam ik de vorming der kanalen in den bast door uiteenwijking waar. Looizuur vond ik hier in de wanden van vele vaten, in de harskanalen en in de epitheliumcellen, hars soms in vaten; ook zag ik hier de wanden der epitheliumcellen groen gekleurd door azijnzuurkoper.

---

1) Dit voorkomen van hars in vaten nam ik ook bij vele andere planten waar, bv. bij Bauhinia pubescens, Banksia integrifolia, Laurus Camphora en de wortelstokken van Umbelliferen.

Bij Rhus Toxicodendron en Rhus vernificera, vooral bij de laatste zag ik in het merg nog kanalen, die veel op de kanalen van Hedera Helix geleken en wier vorming eenigszins anders is dan van die uit de schors. Zij scheiden een vocht af, dat aan de lucht dadelijk zwart wordt, waardoor het waarnemen of er oplossing van cellen plaats vindt zeer moeielijk wordt. De wanden van vele vaten dezer beide Rhussoorten waren verbroken en sterk met looizuur doortrokken, terwijl zich in de vaten ook eene looizuur bevattende massa bevond. Door azijnzuurkoper groen gekleurde hars kon ik door de zwarte kleur niet waarnemen.

Bij Hedera Helix, waar ik de kanalen zag in het merg en in de schors aan de einden der vaatbundels, werd hun inhoud, die niet geheel in water, evenmin als in alkohol en aether oplosbaar was, door azijnzuurkoper niet gekleurd; wel bevonden zich in 't hout gedeelten, wier inhoud gekleurd werd. Veel looizuur trof ik vooral in de buitenste schorslaag aan.

Van de Umbelliferen gebruikte ik de wortelstokken van Angelica archangelica, Peucedanum officinale en Opoponax Chironium. Van deze laatste had ik tevens een uitspruitsel en hierdoor was ik in de gelegenheid iets van het ontstaan en de ontwikkeling der kanalen te kunnen waarnemen. Ook zij vormen zich door uiteenwijking, maar bij het grooter worden scheen de binnenste rij cellen te verdwijnen. 1) De inhoud der kanalen werd niet door azijnzuurkoper gekleurd, wel die van sommige vaten; ook hier vond ik weder veel looizuur.

Het verband dat tusschen kamfer en harsen bestaat, gaf aanleiding de reactie ook op kamfer te beproeven. Bij Laurus Camphora, die veel looizuur bevat, zag ik geen kanalen, maar wel, evenals Müller, groote cellen met kamfer gevuld, zoowel in den stengel, als in de bladen. Deze groote cellen waren door kleinere omgeven. De kamfer werd niet gekleurd, maar wel eene hars, die zich in sommige vaten bevond.

1) Ditzelfde meen ik ook opgemerkt te hebben bij Araucaria, Dammara, Hedera en Rhus.

Nog vele andere planten, als: Aloë spicata. Mamillaria Wildiana, Dracaena Draco, Aspidum filix mas, Diospyros virginiana, Pittosporum Tobira, werden vergeleken, maar met het reagens werd bij de in hen aanwezige hars geene kleuring waargenomen; evenmin bij den Jalappewortel en de door Betula alba afgezonderd wordende Betulin.

Eene opmerking, die wellicht ook anderen van nut kan zijn, moge hier nog eene plaats vinden, deze namelijk: dat in vele gevallen bv. bij Rhus, Peucedanum, Diospyros, in sommige cellen door het azijnzuurkoper karakteristieke roode of violette kleuren te weeg gebracht werden; zoodat het niet onwaarschijnlijk is, dat men dit reagens ook ter aantooning van andere stoffen zal kunnen bezigen.

Wat eindelijk de vorming van hars uit amylum aangaat, deze heb ik nergens duidelijk gezien, zooals uit de opgaven mijner waarnemingen blijkt. Wel zag ik amylumkorrels, met looizuur doortrokken en daarop gelijkende korrels, die gedeeltelijk in alkohol oplosbaar waren, maar deze dáárom alleen voor hars te verklaren, vind ik te gewaagd.

Voor eene vorming uit cellulose, na voorafgaande verdikking der celwanden (zooals ik dit ook voor slijm en gom opgegeven vond en zelf waarnam bij de Tragacanth uit den handel en bij een abrikozenstam) heb ik, niettegenstaande de vele moeite, hieraan besteed, geen overtuigende bewijzen kunnen vinden.

Een stukje hout van Podocarpus santalinus, dat aan de eene zijde geheel met hars bezet en doortrokken was, deed naar het uiterlijk te oordeelen goede resultaten verwachten. Dwarse doorsneden evenwel van een gaaf en van een met hars bezet gedeelte, vertoonden geheel gave celwanden, die in beide gevallen even dik waren en nog bleven, nadat de hars, die voornamelijk de vaten opvulde, met alkohol en aether was weggenomen. De overlangsche doorsneden leverden dezelfde uitkomst.

Een stuk dennenhout, waarin zich een diepe spleet, geheel met hars gevuld, bevond, leverde evenmin eenig kenteeken op voor deze harsvorming.

Bij eene partij indische harsen, waarvan vele stukken gedesor-

ganiseerde plantendeelen omsloten hielden, bleek de desorganisatie veroorzaakt te worden door fungi.

Later kreeg ik nog een stuk van een oudere stam van Abies pectinata, die aan den voet eene met hars gevulde holte bevatte, maar ook hier zocht ik te vergeefs naar eenig bewijs.

Vatten wij nu kortelijk te samen, wat deze vergelijkende waarnemingen geleerd hebben, dan is dit 1e, dat de regelmatige harskanalen, waarvan ik in de gelegenheid was het ontstaan na te gaan, steeds gevormd werden door uiteenwijking van cellen en niet door vervloeiing, zóódat voor de daarin onmiddelijk optredende hars het ontstaan uit cellulose onmogelijk is. 2e, dat bij de verdere ontwikkeling dier kanalen in eenige planten, cellen door vervloeiing schenen te verdwijnen, maar dat er dan tevens in de kanalen eene stof voorhanden was, die door hare onoplosbaarheid zoowel in water als in alkohol en aether niet voor hars, maar voor plantenslijm gehouden moet worden; dat deze door vervloeiing uit cellulose ontstaat, is wel waarschijnlijk, daar beide stoffen eene overeenkomstige samenstelling schijnen te bezitten en een dergelijke overgang in de planten meer plaats heeft (Tragacanth). 3e, dat steeds looizuren of althans stoffen, die eene looizuurreactie vertoonen, werden aangetroffen in die planten, welke hars afscheiden, terwijl de plaats waar zij voorkomen het waarschijnlijk maakt, dat deze twee stoffen (hars en looizuur) met elkander in nauw verband staan. 4e, dat de harsen, als zoodanig, in bijna alle door mij onderzochte planten uitsluitend voorkwamen in lucht bevattende ruimten, of organen (vaten); hetgeen met het door mij gebruikte reagens (azijnzuurkoper) duidelijk was aan te toonen, waaruit volgt, dat de hars eerst gevormd wordt door de inwerking der lucht.

Vergelijken wij nu de uitkomsten dezer waarnemingen met die van het onderzoek op Pinus Laricio, dat eenigszins uitvoeriger plaats had (bl. 44—48) dan blijkt het, dat de aldaar gemaakte gevolgtrekkingen hierdoor nog bevestigd worden.

Het resultaat van dit onderzoek is dus: dat de harsen (althans de terpeenharsen) dáár, waar zij normaal voorkomen, haar ontstaan

niet te danken hebben aan desorganisatie van cellulose of aan omzetting van amylum, maar gevormd worden door de inwerking der lucht uit eene stof, die geboren wordt bij de splitsing van lichamen die, evenals de meeste looizuren, tot de klasse der glucosiden behooren. Den aard van die stof heb ik nog niet kunnen bepalen, maar niet onwaarschijnlijk is het eene ketonachtige, die door de inwerking der lucht in een koolwaterstof en een zuurstofhoudend lichaam overgaat.

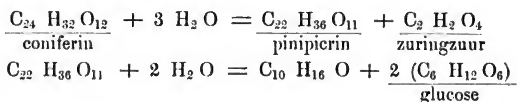
Let men er nu verder op, dat de zoogenaamde aetherische oliën, balsems en harsen, chemisch overeenkomstige mengsels zijn en dat de organen, waarin zij gevormd en afgescheiden worden, eene overeenkomstige structuur bezitten, bv. bij Citrus Aurantium, waar zij eveneneens met looizuren in verband schijnen te staan, dan wordt het waarschijnlijk, dat ook zij uit dezelfde soort van lichamen ontstaan.

Wat de bekende feiten aangaat, waarmede de op bl. 48 gemaakte en hier bevestigde gevolgtrekkingen overeenkomen: men rekent vrij algemeen eenige looizuren, die bij verwarming met met verdunde zuren of alkaliën glucose leveren, tot de glucosiden. Dat er bij de splitsing van vele glucosiden aetherische oliën en harsen ontstaan, hiervan zijn vele voorbeelden aan te voeren, zooals voldoende uit het eerste gedeelte van dit hoofdstuk blijkt. Ook is het overbekend, dat sommige dezer stoffen gesplitst kunnen worden door eiwitachtige lichamen; men denke slechts aan Amygdalin, Aesculin, Salicin, Galnotenlooizuur enz., die allen deze splitsing ondergaan onder den invloed van emulsin, eene eiwitachtige stof.

Wat de in de coniferen voorkomende glucosiden aangaat, bv. pinipicrin door Kawalier afgezonderd, hiervoor geeft hij op, dat het zich splitsen laat in suiker en eene aetherische olie, die zeer gemakkelijk verharst; zoo ook omtrent het coniferin geeft Kubel op, dat het gesplitst kan worden in suiker en eene harsachtige stof.

Door behandeling van eenige takken van Pin. sylv. op de door Kawalier l. c. beschrevene wijze, heb ik iets van de door hem

als daarin voorhanden opgegeven stoffen kunnen afzonderen en de reacties die hij opgeeft nagegaan, hetgeen zeer goed overeenkwam. Ik had echter over te weinig te beschikken om door elementairanalysen de formules na te gaan. Nemen wij echter aan, dat hij ook deze juist bepaald heeft en brengen wij dit met het coniferin in verband, dan zien wij het volgende:



$$\underbrace{C_{24}\ H_{32}\ O_{12}}_{\text{coniferin}} + 3\ H_2O = \underbrace{C_{22}\ H_{36}\ O_{11}}_{\text{pinipicrin}} + \underbrace{C_2\ H_2\ O_4}_{\text{zuringzuur}}$$

$$C_{22}\ H_{36}\ O_{11} + 2\ H_2O = C_{10}\ H_{16}\ O + \underbrace{2\ (C_6\ H_{12}\ O_6)}_{\text{glucose}}$$

Eene afscheiding nu van zuringzuur is voor de coniferen 1) niet vreemd: ik nam dit zelf ook waar, (zie bl. 47) dicht bij de glucosid bevattende cellen. Het coniferin komt voor in cambium en schors, pinipicrin in schors en naalden. En juist dit maakt het nog meer waarschijnlijk, dat het proces, hierboven in formules aangegeven, werkelijk in de plant plaats heeft.

Opmerking verdient nog, dat eene andere suikerachtige stof, door Rochleder 2) afgezonderd en Abietit genaamd, volgens de formule 3) hiermede in verband schijnt te staan.

In een waterig afkooksel van Elemi (ook van Dammar) vond ik, zooals ik later zal opgeven, eene stof, die zich als een glucosid gedraagt; zij leverde nl. bij koking met verdund zwavelzuur, aetherische olie, hars en glucose; vermoedelijk is dit dus de stof waaruit de elemi-hars ontstaat.

Het blijkt dus in allen opzichte, dat de vorming van harsen, aetherische oliën of balsems door splitsing van glucosiden, en daarop volgende inwerking der lucht op het splitsingsproduct, zoowel overeenkomt met hetgeen de plant ons te aanschouwen geeft, als met de ondervinding der chemici.

---

1) Regensb. Flora. 1869. No. 12.

2) Sitzungsber. der Wien. Akad. Juli 1868.

3) $C_6\ H_8\ O_3$ dus dezelfde verhouding als in Coniferin.

# HOOFDSTUK II.

---

## Het chemisch onderzoek der harsen.

De eerste onderzoekers der harsen als: Unverdorben, Bonastre, Braconnot, Pelletier en anderen volgden, zooals natuurlijk was, de methoden, die men gewoonlijk bij het onderzoek eener onbekende stof in toepassing brengt. Gedachtig aan het latijnsche: „corpora non agunt nisi fluida," trachtten zij de harsen op te lossen en bezigden hiertoe achtereenvolgens die zelfstandigheden, welke men in de analytische chemie gewoonlijk als oplosmiddelen gebruikt.

Al spoedig evenwel bemerkten zij dat hier, evenals bij de analyse van anorganische lichamen, de oplosmiddelen niet zonder invloed waren op de stof, welke zij er mede behandelden, maar dat er tevens verbindingen werden gevormd.

Men heeft bij dit onderzoek voornamelijk de volgende zes methoden 1) gevolgd:

I^e^. Behandeling met verschillende oplosmiddelen. Men trekt de harsen met water uit; hierin lossen gom en sommige zouten en ook nog andere oplosbare organische verbindingen op. Het bij deze behandeling overblijvende wordt nu eerst met slappen, daarna met sterkeren, eindelijk met absoluten alkohol uitgetrokken;

---

1) Een beknopt overzicht dezer methoden geeft Dr. Wilh. Knop in zijn Handbuch der chemischen Methoden. 1859.

daarna worden achtereenvolgens aether, chloroform, zwavelkoolstof, benzol, petroleum, terpentijnolie, en andere zoogenaamde aetherische oliën aangewend, hetzij op het overschot van de behandeling met alkohol, hetzij op de oorspronkelijke hars. Verreweg de meeste harsen lossen op in aether, benzol en aetherische oliën, alsmede in absoluten alkohol. Sommigen moeten eerst eene verandering ondergaan door voorafgaande smelting bv. barnsteen en copal. Door de behandeling met verschillende oplosmiddelen gelukte het meermalen de harsen te scheiden in eenvoudigere stoffen, die zich niet zelden beter tot een onderzoek leenden.

Unverdorben vond b.v., dat schellak zich langs dezen weg in minstens vijf verschillende stoffen liet scheiden; waarvan de eerste oplosbaar in alkohol en aether, de tweede oplosbaar in alkohol en onoplosbaar in aether, de derde weinig oplosbaar in alkohol, de vierde kristalliseerbaar, de vijfde oplosbaar in alkohol en aether, maar onoplosbaar in steenolie was. Zoo vond hij ook in colophonium twee verschillende negatieve harsen, die hij door de benamingen Sylvinzuur en Pininzuur van elkander onderscheidde. Laurent trof in de terpentijn van Pinus maritima, waaruit de colophonium bereid wordt, nog een zure hars aan, die eenig onderscheid met de beide vorigen opleverde en die hij den naam van Pimarzuur gaf; alle drie schijnen evenwel dezelfde samenstelling $C_{20} H_{30} O_2$ te bezitten.

II. Praecipiteren van de alkoholische harsoplossing met alkoholische oplossingen van zware metaalzouten. Volgens Unverdorben kan deze manier soms tot scheiding van negatieve van indifferente harsen aanleiding geven; eene oplossing van azijnzuurkoper acht hij voor dit doel het beste geschikt 1). Zoo vond hij b.v. dat uit de oplossing van colophonium in alkohol van 70 % door het azijnzuurkoper pininzuur in verbinding met koper gepraecipiteerd werd, terwijl eene indifferente hars in de oplossing bleef.

III. Koking der harsen met oplossingen van bijtende alkaliën

---

1) Berzelius geeft ook nog azijnzuurlood en tinchlorid op.

in water of alkohol. Vele harsen veranderen hierbij in zoogenaamde harszeepen, wier oplossingen met de zouten der aardmetalen en zware metalen praecipitaten geven. Sommige harsen binden hierbij water, maar niet zoo als dit bij de verzeeping van vetten plaats vindt, waarbij te gelijker tijd iets uit de verbinding uittreedt (glyceryloxyd), hier zou alleen uit een anhydrid een zuur gevormd worden, dat weêr wordt afgescheiden, als men de harsverbinding door een mineraalzuur ontleedt en dan dikwijls eenigzins merkbaar in water oplosbaar is. Berzelius geeft nog op, dat de onzijdige borates alcalini zoo lang hars oplossen, tot er zich een bi-boras gevormd heeft. Of dit van het ontstaan van een wezenlijk dubbelzout met twee zuren afhangt, is volgens hem niet beslist.

IV. Inwerking van zuren. Alle harsen worden bij de behandeling met salpeterzuur aangegrepen, sommigen zeer heftig onder ontwikkeling van ondersalpeterzuur; anderen moeten vele dagen met het geconcentreerde zuur gekookt worden. Bij colophonium bv. duurt het lang vóór men hem in zuren heeft omgezet; Xanthorraeahars daarentegen wordt op deze wijze gemakkelijk geoxydeerd en levert eene groote hoeveelheid pikrinezuur. Volgens Berzelius lost salpeterzuur met behulp van warmte alle harsen op, onder ontbinding en gelijktijdige ontwikkeling van stikstofoxyde, waarbij de producten verschillend zijn naar den duur der inwerking. In het eerst wordt de oplossing zoowel door water als door alkali gepraecipiteerd, naderhand verkrijgt men na het verdampen van het zuur eene donkergele taaie massa, die in alkohol en water oplosbaar is, vervolgens vormt zich een poedervormige bittere harsachtige stof en ten slotte kunstmatige looistof; soms ontstaat er ook zuringzuur.

Hugo Schwanert 1), die deze inwerking voornamelijk heeft nagegaan, merkte op, dat de meesten camphresinzuur vormen, wanneer men slechts lang genoeg met eene groote overmaat van

---

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. 1863. Bd. CXXVIII. s. 77, u. f.

geconcentreerd salpeterzuur kookt; bij aanwending van eene geringe hoeveelheid of van zwak salpeterzuur, ontstaan andere ontledingsproducten. Het camphresinzuur is evenwel niet het eenige product dat zich vormt; er ontstaan tevens koolzuur en buitendien nog andere harsige producten, die echter niet verder onderzocht zijn.

De inwerking van geconcentreerd zwavelzuur schijnt het eerst door Hatchett te zijn nagegaan, die ook de inwerking van andere zuren bestudeerde en azijnzuur als een uitstekend oplosmiddel voor vele harsen aanbeval. De stof, die hij bij de inwerking van geconcentreerd zwavelzuur verkreeg, noemde hij kunstmatige looistof; het is deze zelfstandigheid, waarvan Chevreuil later bewees, dat zij eene verbinding was van zwavelzuur met eene organische stof, eene opmerking die, zooals Pelouze zegt, het uitgangspunt is geweest voor het onderzoek der gepaarde zuren. Volgens Berzelius lossen alle harsen zonder ontbinding in geconcentreerd zwavelzuur op, welke oplossing door water gepraecipiteerd wordt; bij verhitting wordt er zwaveligzuur ontwikkeld en er blijft eene koolachtige massa terug, met een weinig kunstmatige looistof gemengd.

Mayer vond dat de hars van Convolvulus Schiedeanus en de daarmede verwante hars van Convolvulus orizabensis door zwavelzuur kan gesplitst worden. De zuivere jalappahars, convolvulin, lost met eene roode kleur in geconcentreerd zwavelzuur op; later wordt de vloeistof bruin en als men nu met water verdunt, dan verkrijgt men een bruin aangenaam riekend olieachtig vocht, convolvulinolzuur en glucose, waardoor bewezen werd, dat het een glucosid is.

V. De droge distillatie. Hierbij leveren de harsen in 't algemeen producten, die niet ongelijk zijn aan die welke de vetten leveren; zij verkolen hierbij en er worden ontwikkeld: koolzuur, waterdamp, en verschillende koolwaterstoffen, zoowel gasvormige, als vloeibare en vaste.

Door omzichtig verhitten in geschikte toestellen verkrijgt men uit sommige harsen organische zuren bv. uit benzoëhars benzoëzuur, uit barnsteen barnsteenzuur. De producten der droge dis-

stillatie hebben reeds van de vroegste tijden af zeer de aandacht getrokken. Ik vond er reeds over geschreven 1) in het jaar 1688; ook Neumann 2) en Gren 3) spreken er van; en in het begin dezer eeuw hebben Franciscus Marabelli 4) professor te Pavia, en Paolo Sangiorgio 5) professor in de chemie en botanie te Milaan, geschreven over een zuur, dat ontstond bij de droge distillatie van terpentijn en dat zij voor barnsteenzuur hielden.

In de laatste tijden heeft Berthelot weder de aandacht op de hierbij ontstaande producten gevestigd en vergelijkt dit proces met het physiologische, dat in de plant plaats vindt.

VI. Eindelijk de elementairanalyse. De uitkomsten evenwel, die de verschillende onderzoekers hierbij verkregen, zijn weinig overeenstemmend; vooreerst omdat naar alle waarschijnlijkheid de samenstelling der harsen veranderlijk is, naar den ouderdom, den tijd en de weêrsgesteldheid (droog of vochtig) bij de inzameling, den leeftijd der planten, de landstreek waar zij groeien, de wijze van inzameling, bewaring, verzending, enz. enz. Ten tweede omdat de harsen niet zeer geschikt zijn voor elementairanalyse daar eene eenvoudige verbranding met koperoxyde in den regel geene voldoende resultaten oplevert.

Gaat men in hoofdtrekken de verschillende methoden van onderzoek der harsen na, dan ziet men duidelijk, dat in den beginne alleen beschreven werden de uiterlijke verschijnselen, die plaats grepen bij de inwerking van sommige stoffen. Later begon men de producten dier inwerking te onderzoeken, en werd het onderzoek dus meer eigenlijk chemisch, maar over de eigenlijke constitutie dier stoffen en de plaats, die hun toekomt in het chemische systeem, is nog weinig geschreven; hetgeen niet te verwonderen is, daar zich hier eigenaardige moeielijkheden voor-

1) Mémoires de l'Académie royale des sciences de Paris.

2) Chemische lessen 1756.

3) Gren, Handbuch II. s. 240.

4) Apparatus medicaminum. 1801. pag. 217.

5) La pharmacia descritta. 1805. Vol. 3. pag. 119.

doen, die men bij andere stoffen óf in 't geheel niet, óf althans niet in die mate ontmoet.

Langzamerhand is de chemie verrijkt met vele oplosmiddelen voor harsen, waarvan het oplossend vermogen en de doelmatigheid bij de analyse tot nog toe niet is nagegaan; maar het valt niet te betwijfelen of er zijn er onder, die beter geschikt zijn dan de vroegere gebezigde, óf omdat zij zich indifferenter gedragen, óf omdat zij gemakkelijker te verwijderen zijn. Van eenige als: zwavelkoolstof, benzol en petroleumaether heeft onlangs Dr. Sacc in Neuerburg het oplossend vermogen nagegaan en de uitkomsten bekend gemaakt 1).

In de laatste jaren zijn ook krachtig inwerkende oxydatiemiddelen bij het onderzoek der harsen met vrucht aangewend, bv. chroomzuur, overmangaanzuurkalium, smeltend kaliumhydroxyl enz.

Het resultaat van de gedane onderzoekingen was in 't algemeen: dat de harsen onoplosbaar zijn in water, geheel of gedeeltelijk oplosbaar in alkohol, aether en verdere oplosmiddelen. Dat het in den regel mengsels zijn van verschillende verbindingen, waarvan de zoogenaamde harszuren of anhydriden het hoofdbestanddeel vormen, stikstofvrije, koolstofrijke, zuurstofarme verbindingen, die in alkohol opgelost, eene zure reactie vertoonen, door koking met koolzure alkaliën het koolzuur uitdrijven en met alkaliën oplosbare, met water schuimende verbindingen, zoogenaamde harszeepen, leveren. Behalve deze harszuren bevatten zij meestal nog aetherische oliën en indifferente stoffen; dikwijls kaneel- en benzoëzuur; ook gom (Arabin) en bassorin, looistoffen, cellulose, granulose, amylumkorrels, humusachtige stoffen, enz. vindt men onder vele harsen in grootere of kleinere hoeveelheid gemengd. De gomharsen bevatten gewoonlijk nog veel meer verschillende stoffen, dan de eigenlijke harsen, welke laatsten gewoonlijk beschouwd worden als in een zeker genetisch verband te staan met de terpenen of camphenen, koolwaterstoffen van de empirische formule $C_{10} H_{16}$; zij maken het eigenlijk onderwerp van mijn proefschrift uit; over hen zal ik dus uitgebreider

---

1) Polytechn. Notizblatt. 1869.

in een volgend hoofdstuk handelen; terwijl ik hier de methode en de uitkomst van de jongste onderzoekingen omtrent de gomharsen door Hlasiwetz (met Barth) kortelijk zal mededeelen.

Vooreerst werden zij met alkohol behandeld, waardoor de bijgemengde gom terugblijft. Uit de in alkohol oplosbare hars kan men door andere oplosmiddelen, hoewel onvolkomen, verschillende harsachtige bestanddeelen afzonderen. De behandeling met smeltende alkaliën evenwel toont aan, dat hunne voornaamste bestanddeelen omzettingsproducten zijn van verbindingen uit de aromatische reeksen, en dat de verkregen ontledingsproducten ook ontstaan kunnen uit looistoffen, phlobaphenen en verbindingen als Quercetin, Morin, Maclurin, enz., zoodat het waarschijnlijk is, dat zij ook met die stoffen in verband staan.

De methode, die hij gebruikte was de volgende: de harsen, die door alkohol uit de gomharsen getrokken waren, werden in eene ruime zilvere schaal met de drievoudige hoeveelheid kalihydraat gesmolten. Minstens gebruikte hij twee pond hars. Hij doet de vaste kali met een weinig water in de schaal, verhit en voegt de hars toe; de inwerking begint eerst, als het water verdampt is en de kali als hydraat smelt. De massa wordt dan homogeen, begint te schuimen, stoot aromatische dampen uit en onder eene sterke waterstofontwikkeling, wordt de hars geoxydeerd. Hij roerde met eene zilvere spatel om en brak de bewerking af, als het schuimen begon af te nemen. Hierop werd de massa in de viervoudige hoeveelheid water opgelost en met een overmaat van verdund zwavelzuur ontleed, waarbij zich de eigenlijke hars (terpeenhars) afscheidt, welke naar 't schijnt, bij deze behandeling onveranderd blijft. In de vloeistof bevinden zich tevens azijnzuur en andere vluchtige vetzuren, als boterzuur, propionzuur enz, daarenboven nog humusachtige stoffen, naar faeces riekend, zoo als men die altijd verkrijgt bij het smelten van eiwitstoffen met kali en daaropvolgende verzadiging met een zuur. De gefiltreerde vloeistof werd nu driemaal met een gelijk volumen aether geschud, de aetherische oplossing, gedistilleerd en het overschot dier distillatie met een weinig

water op een waterbad verwarmd om de laatste sporen aether te verjagen. Uit de meestal dikke en gekleurde vloeistof kristalliseerde gewoonlijk iets bij het staan, dit werd dan uitgeperst en afzonderlijk behandeld. Verder werd het vocht met azijnzuur lood gepraecipiteerd en het praecipitaat met zwavelwaterstof ontleed; ook het filtraat werd door zwavelwaterstof van het overtollige lood bevrijd, en nu de verkregen producten verder gezuiverd en in analyseerbaren vorm gebracht.

De hoofdproducten, die hij verkreeg waren Protocatechuzuur, Para-oxy-benzoëzuur en Phloroglucin. Resorcin was een product van alle Umbelliferon leverende harsen der Umbelliferen; verder verkreeg hij soms Pyrocatechin, Isuvitinzuur enz.

Het Pyrocatechin (oxyphenzuur) is slechts een sekundair ontledingsproduct, namelijk van het protocatechuzuur. Onder deze sekundaire ontledingsproducten is er een, die in zeer kleine hoeveelheid aanwezig en daarom nog niet nader onderzocht is, maar die eene kenschetsende ijzerreactie vertoont.

Verder heeft hij aangetoond, hoe in sommige gevallen, dez-producten uit andere gekristalliseerde niet harsachtige bestande deelen der harsen ontstaan kunnen b. v. protocatechuzuur uit ferulazuur, paraoxybenzoëzuur uit paracumarzuur. Het phloroglucin komt veelvuldig voor onder de ontledingsproducten van sommige verbindingen, die óf phloroglucosiden zijn (verbindingen uit de aromatische reeksen overeenkomende met de samengestelde aethers der polyatomige alkoholen) Phloridzin, Quercitrin enz. óf zulke, die men phlorogluciden kan noemen (verbindingen waarin het phloroglucin de rol vervult van de suiker bij de glucosiden) Maclurin, Phloretin, Quercetin enz.

Resorcin $C_6 H_5 (H O)_2$ staat in verband met Umbelliferon $C_6 H_4 O_2$ Benzol $C_6 H_5 H_1$ Phenol $C_6 H_5 (H O.)$ en phloroglucin $C_6 H_5 HO_3$.

De vluchtige vetzuren kunnen somwijlen primaire ontledingsproducten zijn (bv. van ferulazuur), meestal moeten zij echter als sekundaire beschouwd worden.

Het volgende lijstje toont in empirische formulen het verband

aan tusschen de voornaamste bestanddeelen en de verkregen ontledingsproducten.

$C_6 H_6$ Benzol.
$C_6 H_6 O$ Phenol.
$C_6 H_6 O_2$ Resorcin, hydrochinon, oxyphenzuur.
$C_6 H_6 O_3$ Phloroglucin, pyrogalluszuur.

---

$C_7 H_6$ Toluylen.
$C_7 H_6 O$ Benzaldehyd.
$C_7 H_6 O_2$ Benzoëzuur.
$C_7 H_6 O_3$ Para-oxy-benzoëzuur, Oxy-benzoëzuur, Salicylzuur.
$C_7 H_6 O_4$ Protocatechuzuur, oxysalicylzuur.
$C_7 H_6 O_5$ Galluszuur.

---

$C_7 H_8$ Toluol.
$C_7 H_8 O$ Benzalkohol, Kresylalkohol.
$C_7 H_8 O_2$ Toluylzuur, guajacol, orcin.

De bestanddeelen van zeer vele harsen doen zich dus voor als onzuivere ontledingsproducten of overgangstermen tusschen verschillende bekende leden der aromatische reeksen, die door styracin styron, benzilalkohol enz. worden aangevuld. De bijgevoegde tabel, van Hlasiwetz afkomstig, geeft een overzicht van de uitkomsten zijner analysen van elf harsen, in empirische formules.

---

| …gom<br>…vat | Opoponax<br>bevat | Myrrhe<br>bevat | Aloë<br>bevat |
|---|---|---|---|
| …$_5$ $O_6$ ?<br>…egomzuur. | $C_{20} H_{24} O_7$<br>hars. | $C_{20} H_{30} O_2$<br>$\alpha$ hars.<br>?<br>$\beta$ hars.<br>aetherische olie.<br>gom. | $C_{17} H_8 O_7$<br>aloïn.<br>$C_{15} H_{16} O_7$<br>aloëharszuur.<br>$C_9 H_8 O_3$<br>paracumarzuur. |
| …ij droge<br>…latie | geeft bij droge<br>distillatie | geeft bij droge<br>distillatie | geeft bij droge<br>distillatie |
| | ? | ? | $C_8 H_{10}$<br>xylol.<br>$C_3 H_{10} O$<br>xylylalkohol<br>$C_3 H_6 O$<br>aceton. |
| …kali<br>…deerd | met kali<br>geoxydeerd | met kali<br>geoxydeerd | met kali<br>geoxydeerd |
| …$_5$ $O_4$<br>…nzuur.<br>…$_8$ $O_4$<br>…teenzuur. | $C_7 H_6 O_4$<br>protocatechuzuur<br>$C_6 H_6 O_2$<br>oxyphenzuur. | $C_7 H_6 O_4$<br>protocatechuzuur.<br>$C_6 H_6 O_2$<br>oxyphenzuur. | $C_7 H_8 O_2$<br>orcin.<br>$C_7 H_6 O_3$<br>paraoxy-benzoëzuur. |

## HOOFDSTUK III.

---

### De natuurlijke terpenen en hunne natuurlijke oxydatieproducten.

*Terpenen* 1) worden die natuurlijke koolwaterstoffen genoemd, die tot empirische formule $C_{10} H_{16}$ hebben, of een veelvoud daarvan. Zij vormen talrijke isomeren, die menigvuldig in het plantenrijk worden aangetroffen en een groot aantal der zoogenaamde zuurstofvrije aetherische oliën uitmaken. Wat soortelijk gewicht, dampdichtheid 2) en kookpunt aangaat, komen zij tamelijk met elkander overeen; zij onderscheiden zich echter van elkaâr door reuk, smaak en verhouding tegenover het gepolariseerde licht. De meesten zijn vloeibaar en kenmerken zich door de eigenschap om gemakkelijk in andere isomere toestanden over te gaan; ook is bij velen van hen de neiging om polymeren te vormen zeer groot. Nog eene bijzondere eigenschap, die zij met de aldehyden gemeen hebben is, dat velen hunner, onder den invloed van het zonlicht,

---

1) Vroeger werden zij meer Camphenen genoemd.

2) Ik stel hierin weinig vertrouwen, omdat, daar velen dezer stoffen een hoog kookpunt hebben en men bij de dampdichtheidsbepaling ruim 20° boven het kookpunt verhitten moet, het zeer wel mogelijk is, dat zich bij die temperatuur $C_{10} H_{16}$ vormt, terwijl bij de gewone temperatuur $C_5 H_8$ bv. het molecuul zou kunnen zijn; of ook bij de gewone temperatuur $C_{10} H_{16}$ en bij de verhoogde $C_{20} H_{32}$ of $C_{30} H_{48}$ enz.

5

een gedeelte van de zuurstof der lucht in ozon (?) omzetten, waarmede zij zich later verbinden. Volgens Berthelot, die zich veel met het bestudeeren dezer stoffen heeft bezig gehouden, zijn de natuurlijke terpenen *veranderlijke* mengsels van verschillende isomeren en daar schrijft hij het aan toe, dat de opgaven der eigenschappen niet altijd overeenkomen. 1) Zij verbinden zich gemakkelijk met chloorwaterstofgas, waarbij in den regel twee producten ontstaan van dezelfde empirische samenstelling $C_{10} H_{17} Cl$, die terpeenmonochloorhydraat genoemd worden; het eene product is kristallijn, het andere vloeibaar. Broom- en jodwaterstof werken evenzoo. Bij de inwerking van in water opgelost chloorwaterstof vormt zich meestal, als constant eindproduct, $C_{10} H_{18} Cl_2$, dichloorhydraat. Sommigen kunnen zich ook met eene grootere of kleinere hoeveelheid water vereenigen; over 't algemeen gaat dit echter niet gemakkelijk. Zij laten zich gewoonlijk tamelijk gemakkelijk oxyderen; door koking met salpeterzuur gaan zij in zuren van geringer koolstofgehalte over b.v. toluylzuur $C_8 H_8 O_2$ of terephtalzuur $C_8 H_6 O_4$. Zij kunnen in isomeren omgezet worden: 1e door verhitting, de producten worden dan *pyrolenen* genoemd; 2e door inwerking van zuren, de producten heeten dan *terebenen*; 3e door ontleding van het gekristalliseerde monochloorhydraat, zoo ontstaan *camphenen*; 4e door ontleding van het vloeibare monochloorhydraat vormen zich *camphilenen* en 5e door ontleding van het dichloorhydraat *terpilenen*.

Tot deze klasse van lichamen behooren onder anderen: terebenten, australen, en de isomeren daarvan, die men door de voorzetsels Para, Meta en Iso onderscheidt, verder terpentilen, terepyrolen, terebentilen en terebilen of peucylen, allen uit verschillende soorten van terpentijnolie afgezonderd en gedeeltelijk onderzocht door Blanchett en Sell, Soubeiran en Capitaine, Deville en later voornamelijk door Berthelot;

1) Het komt mij echter voor, dat bij stoffen, die zoo uiterst gemakkelijk moleculaire veranderingen ondergaan, onder de afscheiding die isomeren wel kunnen ontstaan.

citren en citrylen uit citroenolie, copahuven uit copaïvabalsem, juniperen uit juniperusolie, elemiolie uit elemihars, borneen het hoofdbestanddeel van de zoogenaamde kamferolie van Dryobalanops Camphora, tolen uit tolubalsem, macen uit foelie enz. enz.

Behalve deze natuurlijke, zijn er nog vele koolwaterstoffen $C_{10}H_{16}$ bekend, die alleen door kunst worden verkregen, maar deze staan niet in betrekking tot mijn onderwerp.

Omtrent de constitutie der terpenen zijn de chemici het nog niet eens; wel zijn er reeds vele formules voorgeslagen, ter verklaring van de resultaten, verkregen bij de verschillende bewerkingen, die men de terpenen en voornamelijk de terpentijnolie heeft doen ondergaan, of om het verband met andere stoffen aan te toonen, maar geen van die allen is algemeen aangenomen geworden. Zoo beschouwt b.v. Berthelot het tereben als een condensatieproduct van methyl-aethyl-acetylen en Kolbe 1) brengt de terpenen in 't algemeen tot zijne dicarbolgroep. Het zoude mij veel te ver van mijn eigenlijk onderwerp afvoeren, als ik al die formules hier wilde opgeven en ieder afzonderlijk beoordeelen, dit ligt ook geenszins in mijn plan; een paar opmerkingen slechts veroorloof ik mij. Die chemici, welke zich vereenigen met het aannemen van onverzadigde verbindingen, moeten $C_{10}H_{16}$ als onverzadigd beschouwen en wel met zes vrije affiniteitseenheden voorzien; daar echter de ervaring leert, dat de terpenen slechts vier atomen eener univalente stof kunnen opnemen, besluiten zij verder, dat er zich koolstofatomen in bevinden, die onderling met meer dan eene affiniteitseenheid verbonden zijn. De een neemt het polymeer $C_{20}H_{32}$ als quadrivalent (Butlerow), een ander als sexvalent aan (Naquet); terwijl geen van allen die buitengewone geschiktheid tot vorming van polymeren voldoende verklaart. Wheeler 2) heeft aangetoond, dat terpentijnolie met onderchlorigzuur eene verbinding aangaat, analoog aan die, welke naphtalin vormt. Roscoe 3) behandelt de terpenen onder de naphtalin-

1) Ueber die chemische Constitution der organischen Kohlenwasserstoffe. 1869.

2) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXLVI. s. 73 u. f.

3) Kurzes Lehrb. d. Chem. nach den neuesten Ansichten der Wissenschaft von H. E. Roscoe. bearbeitet von Carl Schorlemmer. 1867.

groep en maakt de opmerking, dat een gedeelte der koolstofatomen op dezelfde wijze aan elkander verbonden moet zijn, als in de lichamen uit de aromatische reeks. Vrij algemeen houdt men het er voor, dat zij eene plaats innemen tusschen de vetreeks en de aromatische reeks; vooreerst, omdat zij, wat hun waterstofgehalte betreft, juist tusschen $C_{10} H_{20}$, diamylen, een lid der eerste en $C_{10} H_{14}$, cymol, een lid der tweede reeks instaan, maar voornamelijk, omdat hunne oxydatieproducten b.v. mierenzuur $C H_2 O_2$ en terephtalzuur $C_8 H_6 O_4$ steeds in eene dier beide reeksen te huis behooren.

Hlasiwetz 1) heeft onlangs eene voorloopige mededeeling gedaan van eenige formules, die het verband moeten aantoonen tusschen kamfer $C_{10} H_{16} O$ en eenige daaruit afleidbare verbindingen. In deze formules komen geene dubbele bindingen tusschen de koolstofatomen voor en is dus het verband met de aromatische lichamen niet zeer duidelijk.

Daar eene juiste formule voor deze stoffen mij hoogst belangrijk voorkwam en die, welke ik opgegeven vond, mij om verschillende redenen, onvoldoende toeschenen, waagde ook ik het, geleid door hetgeen mijne onderzoekingen (in het volgende hoofstuk vermeld) mij geleerd hadden, mijne krachten aan het vinden van eene formule en wel van eene zoogenaamde constitutieformule te beproeven; in hoeverre ik hierin geslaagd ben moet ik aan het oordeel van deskundigen overlaten.

Als voorwaarden stelde ik mij, dat zij moest verklaren:

1e het verband, waarin de terpenen staan, zoo wel met de aromatische als met de vetreeks;

2e de eigenschap, dat de terpenen zich slechts met vier atomen eener univalente stof kunnen verbinden b.v. 4 H of 2(H. O H), 2(Cl. H), 2(Cl. O H) enz.;

3e de vorming van twee chemisch verschillende, zoogenaamde monochloorhydraten;

4e de gemakkelijkheid, waarmede zij polymeren kunnen vormen.

---

1) Zeitschr. f. Chem. 1870 Heft 22 s. 693.

Wat de eerste vereischte betreft, zoo zijn het de constitutieformules der aromatische lichamen, die, naar ik meen, bovenal ten grondslag voor de vorming eener formule der terpenen moeten strekken, en onder de formules voor die stoffen voorgesteld, is er zeker geen, die eenvoudiger en duidelijker de chemische eigenschappen dezer lichamen verklaart, dan de formule van Kékulé. In deze formule fig. 1 is elk der zes koolstofatomen met één waterstofatoom vereenigd, terwijl de koolstofatomen onderling bij afwisseling door één of twee affiniteitseenheden verbonden zijn. In het voorbijgaan meen ik er opmerkzaam op te moeten maken, dat in deze formules een bezwaar is opgeheven, 't welk voor vele chemici tegen andere schrijfwijzen bestaat, nl. het bestaan van onverzadigde verbindingen. Voor zoover ik nu reeds een oordeel meen te mogen uitspreken, komt mij het bestaan van zulke verbindingen, om niet te zeggen onmogelijk, althans hoogst onwaarschijnlijk voor; en is het ontgaan van dit bezwaar voor mij eene reden te meer, waardoor zich, naar mijne meening, Kékulé's voorstelling boven die van anderen aanbeveelt. Nemen wij dus zijne voorstelling ten grondslag, en vergelijken wij de empirische formules van benzol $C_6 H_6$ met die van de koolwaterstof, welke wij ons als de type van de aan de terpenen verwante harslichamen (zie het volgende hoofdstuk) kunnen denken n.l. $C_6 H_{10}$, dan blijkt het, dat er in de benzolformule vier affiniteitseenheden beschikbaar moeten worden, die in $C_6 H_{10}$ door waterstof bevredigd zijn.

Dit nu heeft plaats, indien er in de benzolformule een der dubbele banden opgeheven en de gesloten benzolketting dus geopend wordt, zooals in fig. 2 is voorgesteld. In deze formule blijft dus het eigenaardige der benzolconstructie, de afwisselend enkele en dubbele binding der koolstofatomen, bewaard, en is het tevens duidelijk hoe deze koolwaterstof of lichamen die er van zijn afgeleid, door onttrekking van vier atomen waterstof of van hiervoor gesubstitueerde moleculen, weder tot de geslotene aromatische constructie zoude overgaan.

Op overeenkomstige wijze, als de formule voor de koolwaterstof $C_6 H_{10}$ kan afgeleid worden uit die voor $C_6 H_6$, is ook eene

formule voor de koolwaterstof $C_{10}H_{16}$ terpeen uit die van naphtalin $C_{10}H_8$ te vormen.

Stellen wij in navolging van Erlenmeyer het naphtalin voor, als gevormd door vereeniging van twee moleculen benzol, onder afscheiding van $2\,CH_2$, dan ontstaat de constructieformule in fig. 3 voorgesteld, en heffen wij nu hier twee dubbele bindingen op en wel in elk der beide overeenkomstige helften ééne, zoodat de figuur symmetrisch blijft, terwijl wij de vrij geworden affiniteitseenheden door waterstof verzadigen, dan verkrijgen wij voor $C_{10}H_{16}$ de constructie in fig. 4 voorgesteld. Ook hierbij blijft dan het eigenaardige der aromatische reeks volkomen bewaard; terwijl het verband met de vetreeks onder anderen blijkt uit het viermaal voorkomen van de groep $CH_3$, hetwelk methyl, het eerste radicaal uit de vetreeks, is. Dit voorhanden zijn van methyl wordt evenzeer gesteund door de waarneming van Lieben 1), dat terpentijnolie met kaliumhydroxyl en jodium behandeld zeer veel jodoform levert, welke reactie hij steeds bij lichamen, die de methylgroep bevatten, ter aanwijzing daarvan, met goed gevolg bezigde.

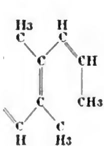
Beschouwen wij nu verder de door mij voorgestelde formule voor terpeen (fig. 4), dan zien wij, dat er tweemaal eene dubbele binding in voorkomt tusschen koolstofatomen, die tevens met één atoom waterstof vereenigd zijn. Heffen wij deze beide dubbele bindingen op, dan krijgen die vier koolstofatomen elk ééne affiniteitseenheid vrij, die door eene univalente stof kan bevredigd worden; en hierdoor is het tweede punt dat de formule verklaren moest, n.l. de eigenschap zich met vier atomen eener univalente stof te kunnen vereenigen, eenvoudig en natuurlijk verklaard.

Is deze univalente stof, waterstof, dan zal zich dus $C_{10}H_{20}$ vormen (fig. 5), zoo als Berthelot heeft aangetoond, door zijne hydrogenatiemethode, 2) waarbij dit het meest constante product was, dat hij verkreeg.

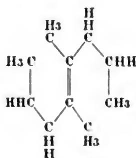
1) Zeitschr. f. Chem. 1870. s. 377.

2) Verhitting met eene geconcentreerde oplossing van jodwaterstof in water in dichtgesmoltene buizen.

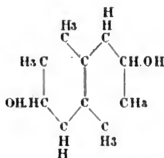


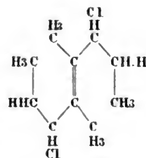

naphtalinkern.
een $C_{10}H_{16}$.



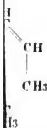

5.
$C_{10}H_{20}$.



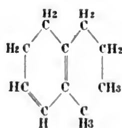

6. Terpin.
$C_{10}H_{16}$ 2 (H.OH)



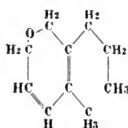

7. Terpeendichloorhydraat.
$C_{10}H_{16}$ 2 (HCl)



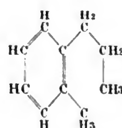

oorhydraat.
Cl




11. Campheen.
$C_{10}H_{16}$.

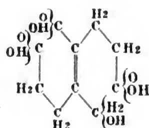



12. Kamfer.
$C_{10}H_{16}O$.

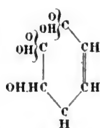



13. Cymol.
$C_{10}H_{14}$.

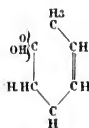
CH
CH3




16. Camphresinzuur.
$C_{10}H_{14}O_7$.




17. Terechrysinzuur.
$C_6H_8O_5$.




18. Pyroterebinzuur.
$C_6H_{10}O_2$.

P. J. Mulder lith. Leiden.

Bij de inwerking van water kunnen wij ons voorstellen dat één atoom waterstof zich aan het eene en de rest hydroxyl, O H, zich aan het andere koolstofatoom hecht, waardoor dan terpin $C_{10} H_{20} O_2$ ontstaat. (fig. 6). Dit is dus volgens de constructie, daar het twee moleculen hydroxyl bevat, een tweeatomige alkohol of glycol, en omdat het hydroxyl niet met $C H_2$, maar met C H verbonden is, een pseudoglycol (Markownikoff). De alkoholische natuur blijkt bij de inwerking van de haloidverbindingen van phosphor (waarbij b.v. $C_{10} H_{18} Br_2$ ontstaat) en bij de inwerking van azijnzuur, waarmede het een samengestelde aether geeft; uit de gemakkelijkheid evenwel waarmede het water verliest en weder $C_{10} H_{16}$ vormt, blijkt dat het een pseudoglycol is.

Daar de vorming van terpin voornamelijk onder den invloed van zuren plaats heeft, kunnen wij de werking van in water opgelost chloorwaterstof aldus verklaren: uit het aanvankelijk gevormde terpin ontstaat zoogenaamd terpeendichloorhydraat, (fig. 7) doordat de waterstof van het chloorwaterstof met het hydroxyl van het terpin water vormt en het chloor de aldus vrij gewordene affiniteitseenheid van het terpin bevredigt. Evenzoo kan men bij de inwerking van in water opgelost onderchlorigzuur Cl. O H, de vorming van het door Wheeler verkregen terpeendichloorhydrin (fig. 8) verklaren, doordat het hydroxyl van het onderchlorigzuur met een atoom waterstof van het terpin, waarvoor het chloor in de plaats treedt, water vormt. Deze formule verklaart dan tevens de analogie, welke Wheeler aanneemt, tusschen dit dichloorhydrin en dat hetwelk uit naphtalin bereid kan worden.

Nemen wij met Markownikoff aan, dat de atomen, naar hunne plaatsing ten opzichte van elkaar, in het molecuul, invloed op elkander uitoefenen, dan kan ook de vorming van twee zoogenaamde terpeenmonochloorhydraten, (fig. 9 en 10) die chemisch verschillend zijn, door droog chloorwaterstofgas, uit mijne formule verklaard worden. In het eene geval toch bevindt zich het chloor dichter bij de methylgroep, in het andere geval dichter bij het met niets dan koolstof verbonden koolstofatoom. Stelt men zich

nu voor, dat door plotselinge onttrekking van chloorwaterstof, door krachtig inwerkende middelen, onder medewerking van warmte, niet chloor en waterstof, zooals zij zich tot de vorming van het monochloorhydraat hebben aangehecht, worden ontrukt, maar chloorwaterstof als zoodanig, van één hoekpunt, dan zal eene gedeeltelijke omzetting van atomen, daar het bestaan van vrije affiniteitseenheden niet waarschijnlijk is, het gevolg moeten zijn en dus een anders geconstitueerde koolwaterstof $C_{10} H_{16}$ ontstaan. Dit komt overeen met hetgeen Berthelot heeft waargenomen. Hij verkreeg n.l. uit het kristallijne monochloorhydraat door verhitting met stearinzuurkalium een kristallijne koolwaterstof $C_{10} H_{16}$, die weder een monochloorhydraat kon vormen, dat met benzoëzuurnatrium verhit nog een koolwaterstof $C_{10} H_{16}$, campheen genaamd, leverde. Deze laatste heeft volgens hem de eigenschap onder den invloed van platinamoor kamfer $C_{10} H_{16} O$ te vormen. Nemen wij voor dit campheen de formule in fig. 11 voorgesteld, welke gemakkelijk uit de terpeenformule kan worden afgeleid en voor de daaruit gevormde kamfer de formule fig. 12, dan zien wij, dat hieruit door wateronttrekking (fig. 13) een koolwaterstof $C_{10} H_{14}$, cymol genaamd, ontstaat, welke volgens de constructie benzol is, waarin één atoom waterstof door propyl $C_3 H_7$, het andere door methyl $C H_3$ is gesubstitueerd: hetgeen overeenstemt met de waarnemingen van Fittig, Köbrig en Jilke en met de meening van Meyer; 1) terwijl ook de formule voor de kamfer overeenstemt met de opvatting van laatstgenoemden en verder niets bevat, dat strijdig is met de eigenschappen dezer stof, voor zoover ik die heb nagelezen, maar integendeel het feit b.v. dat de kamfer bij ontleding door hitte veel naphtalin levert, vrij natuurlijk verklaart.

Wat eindelijk de vierde voorwaarde aangaat, waaraan de formule voldoen moet, ook dit heeft geen bezwaar. Wij hebben reeds uit het voorgaande kunnen opmerken, dat bij vele reacties de dubbele bindingen konden opgeheven worden. Nemen wij nu dit aan bij de vorming van polymeren, dan krijgen wij b.v. voor diterpeen

1) Zeitschr. f. Chem. 1870 s. 500.

de formule in fig. 14 voorgesteld, welke ons doet zien dat dit polymeer van de vier oorspronkelijke dubbele bindingen er slechts twee over heeft, daar de beide andere elkander wederkeerig hebben opgeheven. Dit polymeer zal dus, evenals de hoogere polymeren, die allen op dezelfde wijze gevormd kunnen worden, nog veel van de eigenschappen van het terpeen behouden, daar noch de constructie, noch de schikking der atomen eene verandering heeft ondergaan, b.v. de eigenschap om zich met vier atomen eener univalente stof te kunnen vereenigen; hoewel hier tevens de mogelijkheid niet uitgesloten is, dat door eene sterkere inwerking nog twee atomen worden opgenomen, zonder dat het molecuul zich weder splitst, waardoor de vorming van terpinol, in fig. 15 voorgesteld, kan worden verklaard. Bij deze vorming van polymeren, waartoe de terpenen, maar vooral de daarmede verwante harsen, groote neiging schijnen te hebben, wordt dus geen omzetting van atomen noodig, en mijne formule geeft derhalve eene eenvoudigere verklaring, dan die waarbij men dit wel noodig heeft aan te nemen.

Deze formule voldoet dus in allen opzichte aan de gestelde voorwaarden, en geeft ons dus het recht er eenige gevolgtrekkingen uit af te leiden, die dan weder aan de ervaring kunnen getoetst worden. Zoo b.v. blijkt er de mogelijkheid uit, om zuren met gelijk koolstofgehalte te kunnen vormen, hetgeen in de aromatische reeksen niet kan plaats hebben. Dit nu is door Hugo Schwanert bewezen, die door de inwerking van salpeterzuur camphresinzuur $C_{10} H_{14} O_7$ bereidde, hetgeen volgens de constructie een driebasisch zuur is, zooals het ook werkelijk schijnt te zijn (Butlerow); hiervoor zouden wij van mijne terpeenformule uitgaande de formule fig. 16 verkrijgen. Bij de inwerking van salpeterzuur op terpentijnolie ontstaan nog andere zuren met lager koolstofgehalte, die ook niet uit de aromatische formule, maar wel uit de open benzolkern kunnen verklaard worden; b.v. terechrysinzuur $C_6 H_8 O_5$ (fig. 17), pyroterebinzuur $C_6 H_{10} C_2$ (fig. 18) en anderen.

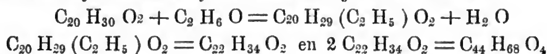
Op deze wijze voortgaande zoude ik wellicht nog vele bewijzen voor mijne formule kunnen bijbrengen, maar het opgegevene

komt mij voldoende voor om aan te toonen, dat ik met eenig recht mij, ter verklaring van sommige feiten, van deze formules mag bedienen.

Gaan wij nu vluchtig die producten der natuur na, welke zuurstof bevatten en gewoonlijk als met de terpenen in verband staande worden beschouwd, die ik allen onder den (ongelukkigerwijze slecht passenden) naam van natuurlijke oxydatieproducten heb samengevat; dan behooren hiertoe in de eerste plaats eenige der zoogenaamde zuurstofhoudende aetherische oliën als: kamfer $C_{10} H_{16} O$, Borneol $C_{10} H_{18} O$, het vluchtigste gedeelte van cajeputolie $C_{10} H_{18} O$, lavendelolie, salieolie, corianderolie $C_{10} H_{18} O$, gemberolie, osmitesolie $C_{10} H_{18} O$, caryophyllin $C_{10} H_{16} O$, en vele anderen. Hare eigenschappen, voor zoover die bekend zijn, herinneren voornamelijk aan die der alkoholen, phenolen en aldehyden (ketonen). De natuur levert ze meestal gemengd met koolwaterstoffen van de samenstelling $C_{10} H_{16}$.

In de tweede plaats behooren hiertoe die stoffen, welke langs eenvoudigen weg afgescheiden zijn geworden uit de natuurlijke terpeenharsen. De voornaamste hiervan zijn de volgende:

Abiëtinzuuranhydrid $C_{44} H_{62} O_4$; volgens Maly 1) is dit in de hars van Pinus abies voorhanden; het gaat door opname van water in een tweebasisch zuur over, namelijk in abiëtinzuur $C_{44} H_{62} O_4 . H_2 O$. Hij zonderde het ook af uit colophonium, maar bevond tevens, dat als de alkoholische oplossing met verdund zwavelzuur gepraecipiteerd en het kristallyne praecipitaat omgekristalliseerd wordt, men eene stof verkrijgt van de formule $C_{20} H_{30} O_2$ Hieruit besluit hij, dat het abiëtinzuur door zwavelzuur overgaat in sylvinzuur. Mulder 2) daarentegen besluit er uit dat het abiëtinzuur een onzuiver sylvinzuur-aethyl is, hetwelk hij aldus voorstelt:



$$C_{20} H_{30} O_2 + C_2 H_6 O = C_{20} H_{29} (C_2 H_5) O_2 + H_2 O$$

$$C_{20} H_{29} (C_2 H_5) O_2 = C_{22} H_{34} O_2 \text{ en } 2\, C_{22} H_{34} O_2 = C_{44} H_{68} O_4$$

Ook Strecker 3) heeft zich tegen de bewering van Maly verzet.

1) Ann. d. Chem. u. Ph. Bd. 132 s. 249.

2) Leerboek der zuivere scheikunde door Dr. E. Mulder 1869 p. 331 2de deel.

3) Ann. d. Chem. u. Ph. Bd. 150 s. 131.

Pimaarzuur, door Laurent 1) gevonden in de hars van Pinus maritima, is waarschijnlijk isomeer of identisch met sylvinzuur, het heeft eveneens tot formule $C_{20} H_{30} O_2$

Pininzuur is waarschijnlijk een isomere amorphe toestand van sylvinzuur, het heeft ook tot formule $C_{20} H_{30} O_2$

Sylvinzuur $C_{20} H_{30} O_2$ door Unverdorben ontdekt en beschreven 2). Het vormt verbindingen met metalen, waarvan die met de alkalimetalen in water oplosbaar zijn. In alkoholische oplossing absorbeert sylvinzuur snel zuurstof en vormt dan oxysylvinzuur $C_{20} H_{30} O_4$. De opgegeven formule is van Trommsdorff afkomstig en werd later door Siewert bevestigd. Ook Rose heeft zich met de analyse dezer stof bezig gehouden, doch zijne uitkomsten stemmen onderling niet overeen. Siewert praecipiteerde het uit de alkoholische oplossing met verdund zwavelzuur en rekristalliseerde het daarna; het schijnt, dat dit het voornaamste bestanddeel van pijnhars is. Volgens Unverdorben vindt men in de hars van Pinus sylvestris en van Pinus Abies drie stoffen Pininzuur of a.hars, sylvinzuur of b.hars en dan nog eene indifferente c.hars. Voor deze laatste heb ik bij geen der schrijvers over dit onderwerp eene formule kunnen vinden.

Copaïvazuur $C_{20} H_{30} O_2$ 3), uit copaïvabalsem.

Oxycopaïvazuur $C_{20} H_{28} O_3$, door Fehling 4) bereid uit een copaïvabalsem van Para.

Metacopaïvazuur $C_{22} H_{34} O_4$, eene kristalliseerbare stof door Strauss 5) uit Maracaibo-copaïvabalsem afgezonderd, wanneer de alkalische oplossing van de balsem met chloorammonium gepraecipiteerd en het filtraat met chloorwaterstofzuur ontleed werd; het schijnt identisch te zijn met Gurjunzuur 6) uit

1) Annal. de chim. et de phys. T. 65 et 68.

2) Poggend. Ann. Bde 7, 8, 11, 14 en 17.

3) S. Schweitzer Poggend. Ann. 17. s. 488 en 21 s. 172.
Rose. Poggend. Ann. 33. s. 35 en 53 s. 172.
Hess. Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 29 s. 140.

4) Ann. d. Chem. u Pharm. Bd. 40. s. 110.

5) Ann. d. Chem. u Pharm. Bd. 148 s. 153.

6) Werner Zeitschr. f. Chem 1862 s. 588 Chem. Centralbl. 1863 s. 202.

Gurjunbalsem of Wood-oil afgescheiden. Dit zuur is tweebasisch.

$\alpha . \beta . \gamma . \delta . \varepsilon$ Copalhars, door Unverdorben 1) 't eerst afgezonderd. Volgens Filhol 2) is de $_{\alpha}$ Copalhars $C_{40} H_{62} O_5$ en de $_{\varepsilon}$ Copalhars $C_{40} H_{62} O_2$. Deze vijf harsen verschillen volgens den laatsten alleen in zuurstofgehalte, en de oplosbaarheid neemt met dit gehalte toe 3); $\gamma$ Copalhars $C_{40} H_{62} O_3$.

Betulin $C_{40} H_{32} O_2$? eene vluchtige kristalliseerbare stof uit berkenschors door uitkoking met alkohol verkregen. 4)

$\alpha . \beta . \gamma$. Euphorbiumhars. 5) De eerste is een zuur van de samenstelling $C_{20} H_{30} O_3$. De tweede, ook Euphorbine genaamd, is evenzeer een zuur in alkohol oplosbaar; de loodverbinding van deze stof is in alkohol oplosbaar, die van de eerstgenoemde niet en daardoor kunnen zij van elkander gescheiden worden. De derde is eene indifferente stof, volgens Rose door kokenden alkohol uit euphorbium te trekken. Het vormt in water nagenoeg onoplosbare kristalnaalden. Volgens Johnston is de samenstelling $C_{20} H_{32} O_2$; volgens Flückiger, die er den naam Euphorbon aan gaf, $C_{13} H_{22} O$, terwijl volgens de procentische samenstelling, door Rose opgegeven, de formule $C_{17} H_{28} O$ zijn zoude. Flückiger 6) geeft op, dat het zich zelfs bij smelting met kaliumhydroxyl niet verandert, eene eigenschap die volgens Hlasiwetz aan de terpeenharsen toekomt.

Vele fossile harsen bevatten ook oxydatieproducten van terpenen b.v. barnsteen bevat eene in alkohol en aether onoplosbare stof, Succinin

---

1) Schweigger's, Journ. Bd. 29 s. 460.

2) Filhol, Journ. f pr. Chem. Bd. 24 s. 252. Schiebler Ann. d. Chem u. Pharm. Bd. 113 s. 338.

3) Fijn gewreven copal neemt uit de lucht zuurstof op en wordt daardoor gemakkelijker oplosbaar.

4) Lowitz: Crell's Annal. 1788 Bd. 2 s. 312. Mason: Berzelius Jahresber. Bd. 12 s. 242. Hess. Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 29 s. 135.

5) Buchner en Herberger. Buchn. Repert. Bd. 37 s. 203, 213. Rose. Poggend. Annal. Bd. 33 s. 33. Bd. 53 s. 365. Johnston. Journ. f. pr. Chem. Bd: 26 s. 145.

6) Zeitschr. f. Chem. 1868 s. 221.

genaamd, waarvan de samenstelling overeenkomt met die van de kamfer $C_{10} H_{16} O$. Sceleretinit 1) bevat een hars van de samenstelling $C_{20} H_{28} O_2$. Zoo vindt men ook een fossile copal, copalin, wiens samenstelling met de formule $C_{30} H_{48} O$ overeenkomt.

Boloretin, uit fossiel dennenhout, in kokenden alkohol en kouden aether oplosbaar, samenstelling $C_{20} H_{32} + 3 H O$ en vele anderen.

Hartin 2) is een hars uit sommige bruinkolen $C_{20} H_{32} O_2$.

Alban $C_{10} H_{16} O$ wordt uit guttapercha bereid als ook Fluavil $C_{20} H_{32} O$.

Mastikzuur of $\alpha$ hars van Mastik door kouden alkohol daaruit te trekken. Volgens Johnston bezit het de samenstelling $C_{40} H_{31} O_4$ en vervalt bij verhitting in $C_{40} H_{32} O_3$ en $C_{40} H_{30} O_5$. Hij maakte er drie loodverbindingen van, waarvoor hij de volgende formules opgeeft: $C_{40} H_{31} O_4$, $PbO$; $3 C_{40} H_{31} O_4$, $2 PbO$, en $C_{40} H_{31} O_4$, $2 PbO$.

Masticin of $\beta$ hars van Mastik in alkohol moeielijk oplosbaar volgens Johnston $C_{40} H_{31} O_2$. Even als het mastikzuur wit en amorph, oplosbaar in aether maar niet in kaliloog. Door koken met water, ook door verhitting of door lang bewaren, wordt het zuurstofrijker en daardoor gemakkelijker in alkohol oplosbaar.

Uit Olibanum zonderde Johnston 3) door alkohol twee stoffen af. De eerste, uit matte ondoorzichtige stukken bereid, gaf hij de formule $C_{40} H_{32} O_6$; de tweede uit heldere doorzichtige tranen verkregen gaf hij de formule $C_{40} H_{32} O_4$; verder nog eene vluchtige olie met de formule $C_{10} H_{16} O$; voor deze laatste geeft Stenhouse 4) de samenstelling $C_{35} H_{56} O$. Wellicht is deze stof in zuiveren toestand zuurstofvrij en dan een terpeen. Zij bezit dezelfde samenstelling, die Kane vond voor de olie van Mentha viridis.

$\alpha . \beta . \gamma$. hars van Sandarach, door Unverdorben 5) en Johnston 6) afgescheiden; Johnston geeft voor de $\alpha$ hars

1) Mallet Annal. d. Chem. u. Pharm Bd. 85 s. 135.
2) Schrötter Poggend. Annal. Bd. 59. s. 45.
3) Philos. trans. 1839 pag. 302.
4) Annal d. Chem. u Pharm. Bd. 35 s. 304. 1840.
5) Schweigger's Journal Bd. 60 s. 82.
6) Philos. transact. 1832. p. 293. Journ. f. pr. Chem. Bd. 17. s. 157.

de formule $C_{40} H_{31} O_6$, voor de $\beta$ hars $C_{40} H_{31} O_5$, voor de $\gamma$ hars of het Sandaracin van Giese 1) de formule $C_{40} H_{30} O_6$.

Uit Anime verkregen Bonastre en Laurent 2) eene gekristalliseerde stof, waarvoor de laatste als samenstelling opgeeft: $C_{80} H_{64} + H_2 O$. Het is dat gedeelte van de anime, dat niet in kouden, wel in kokenden alkohol oplost, waaruit het zich bij bekoeling als losse naaldjes afzet.

Uit Elemi zijn afgezonderd eene amorphe in kouden alkohol oplosbare stof, zuur reageerend, volgens Johnston 3) de samenstelling $C_{40} H_{32} O_4$ hebbende. Verder eene kristalliseerbare stof door sommigen Amyrin genaamd of daarmede voor identisch gehouden, waarvoor Johnston en Rose 4) de formule $C_{40} H_{66} O$ hebben opgegeven; Hesse 5) daarentegen een andere. Er is over deze stoffen weinig overeenstemming tusschen de verschillende onderzoekers, waartoe ook Baup 6) behoort, zoowel wat de beschrijving van de stof, als de samenstelling aangaat; wellicht hebben zij harsen van verschillende afkomst of ouderdom onderzocht.

Brean $C_{40} H_{64}$, $3 H_2 O$ en Icican $2 C_{40} H_{64}$, $9 H_2 O$, beide gekristalliseerde stoffen, vond Scribe 7) in Icicahars van Cayenne.

Amyrin, Breïn, Breïdin, Bryoïdin, vier gekristalliseerde stoffen, die zich door verschil in smeltpunt en in oplosbaarheid van elkander onderscheiden, door Baup 8) uit Arbol-a-Breahars afgezonderd; formules worden niet opgegeven.

Dammarzuur $C_{40} H_{30} O_7$ werd door Thomson 9) uit de hars

---

1) Scheerer's Journ. Bd. 9 s. 536.
2) Annal. de chim et de phys. 2e Serie T 66 p. 315.
3) Philos. transact. 1840 p. 361.
4) Poggend. Ann. Bd. 53 s. 364.
5) Ann. d. Chem. u Pharm. Bd. 29 s. 139.
6) Ann. d. Chem. u. pharm. Bd. 80 s. 315.
7) Comptes rendus. T 19. p. 129.
8) Baup Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 80 s. 312. Bonastre Journ. de pharm. Bd. 10 s. 199.
9) Philos. magaz. Vol XXIII (1843) p. 81.

van Dammara australis door trekking met wijngeest verkregen; door lang staan kristalliseert het uit die oplossing. Het is onoplosbaar in water en verbindt zich met basen.

Dammaran $C_{40} H_{30} O_6$ door denzelfden verkregen uit de genoemde hars is wit, indifferent en slechts in absoluten alkohol oplosbaar, het neemt gemakkelijk zuurstof uit de lucht op, en verbindt zich niet met bases.

Dammarylzuurhydraat $C_{45} H_{72} O_3$ een wit poeder, dat bij 50° smelt, zuur reageert en zich met bases verbindt, werd door Dulk uit Oost-Indische Dammar verkregen door kouden alkohol.

Watervrij Dammarylzuur, door denzelfden met sterkeren alkohol, smelt bij 60°, reageert zuur en verbindt zich met bases; benevens Dammaryl $C_{45} H_{72}$ een koolwaterstof bij 190° smeltend en snel zuurstof uit de lucht opnemend, onoplosbaar in alkohol en Dammarylhalfhydraat, onoplosbaar in alkohol en aether.

Dat deze harsen, aetherische oliën en terpenen met elkander in een nauw verband staan, blijkt onder anderen hieruit dat, zoo als Hugo Schanert 1) heeft aangetoond, door de inwerking van salpeterzuur uit alle drie dezelfde producten ontstaan. Schwanert behandelde op deze wijs: 1e kamfer en met kamfer isomere oliën als kamferolie $C_{10} H_{16} O$ en alsemolie, 2e meer waterstof bevattende verbindingen b.v. borneokamfer $C_{10} H_{18}O$, cajeputolie $C_{10} H_{18} O$ en pepermuntolie $C_{10} H_{20} O$, 3e koolwaterstoffen van de samenstelling $C_{10} H_{16}$, 4e harsen, gomharsen en dergelijke stoffen b.v. barnsteen, caoutchouc, elemi, olibanum, mastik, guttapercha enz. Allen leverden hem: camphresinzuur $C_{10} H_{14} O_7$, wanneer hij ze met de tienvoudige hoeveelheid salpeterzuur van 1,34 s. g. langzaam verwarmde en na de reactie twintig uren kookte, onder cohobering van het distillaat; hierbij ontstonden tevens koolzuur en harsachtige stoffen, die door water uit de oplossing gepraecipiteerd werden. Bij de beschrijving van de oxydatie van terpentijnolie 2) geeft hij

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. 1863. Bd. CXXVIII s. 77 etc. Hugo Schwanert. Ueber die Einwirkung der Salpetersaure auf Campher, aetherische Oele und Harze.

2) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXXXII. p. 257.

omtrent deze laatsten op, dat zij overeenkomen met het insolinzuur $C_9 H_8 O_4$, door Hoffmann uit cuminzuur, cumin en komijnolie verkregen bij behandeling met chroomzuurkalium en zwavelzuur, alsmede met het terephtalzuur, reeds vroeger door Cailliot uit terpentijnolie met salpeterzuur bereid.

Ook de harsen kunstmatig door Dr. Barth 1) gevormd, n.l. door verhitten van de oliën met alkoholische kaliloog, indampen op een waterbad, neutraliseeren met zwavelzuur en uittrekken met aether, bewijzen dat er verband tusschen de genoemde stoffen bestaat; terpentijn- en lavendelolie leverden hem na 3—4 uren 10—15% hars van de samenstelling $C_{20} H_{30} O_3$, juniperusolie en kamfer eene van de samenstelling $C_{20} H_{30} O_2$.

Hoewel eene vergelijking van de formules, aan deze stoffen gegeven, bezwaarlijk tot juiste uitkomsten kan leiden, omdat de opgaven niet overeenstemmend en de formules dikwijls op $C_{10} H_{16}$ berekend zijn, terwijl zij volgens de opgegeven procentische samenstelling 2) soms beter met andere formules zouden overeenkomen, komt het mij evenwel op grond, zoowel van de eigenschappen, als de vermoedelijke samenstelling dezer stoffen, zeer waarschijnlijk voor, dat zoowel in de harsen, als in de aetherische oliën, dezelfde soorten van verbindingen voorkomen n.l. koolwaterstoffen, aldehyden, phenolen, alkoholen, aethers, zuren, enz.; zoodat men deze twee reeksen van stoffen als ééne moet beschouwen, waarvan de vloeibare aetherische oliën, de vaste harsen worden genoemd, terwijl de dik vloeibaren, die het midden tusschen beiden houden, den naam van balsems dragen. Zij hebben vermoedelijk eenerlei afkomst en verschillen dus alleen in aggregatietoestand. Dat ook de harsen, even zoo goed als vele aetherische oliën, koolwaterstoffen bevatten, is bewezen b.v. bij Dammar en wordt, als men de analyses en formules van de indifferente gedeelten der harsen nagaat, voor vele anderen waarschijnlijk. Constructieformules op te geven zoude te

1) Zeitschrift f. Chemie 1867. p. 508.

2) De vermelding van al die cijfers heb ik achterwege gelaten, ten einde mijne dissertatie niet onnoodig tot een lijvig boekdeel te doen zwellen.

veel gewaagd zijn bij de beperkte kennis, die men van de hier behandelde stoffen heeft, het laat zich evenwel vermoeden, dat eenige dier formules zullen kunnen geconstrueerd worden uit de open benzolkern, andere uit de open naphtalinkern, en wellicht nog andere uit de open anthraceenkern, even zoo goed als de door Hlasiwetz opgegevene uit de gesloten benzolkern en chrysamminzuur b.v. uit anthraceen kunnen worden afgeleid. Over een en ander zal ik, in een volgend hoofdstuk, nadat ik eerst de uitkomsten van eigen onderzoekingen heb medegedeeld, iets meer kunnen vermelden.

Zoo men de formules, die, trouwens door de onderzoekers zelve dikwijls met een vraagteeken voorzien, worden opgegeven, eenigszins vertrouwen mag, dan zouden vele der in de leerboeken onder het hoofdstuk *indifferente kristalliseerbare stoffen* of ook wel *bitterstoffen* of *geïsoleerd staande stoffen* behandelde lichamen met de hier behandelde stoffen in verband kunnen staan; ook dit zal ik in een volgend hoofdstuk trachten aan te toonen.

---

## HOOFDSTUK IV.

### **Dammarhars.**

---

### A. *Vroegere onderzoekingen.*

Dammarhars is reeds meermalen een voorwerp van onderzoek geweest. Zij is tamelijk goedkoop in den handel voorhanden, is een pijnhars en wel zulk eene, waarvan men verwachten kan, dat zij geene kunstmatige behandelingen ondergaan heeft, die haar kunnen doen veranderen, zooals dit met de gewone pijnhars het geval is; daarenboven is zij gewoonlijk vrij zuiver. Deze redenen bewogen mij haar als de type van de pijnharsen te beschouwen en tot voorwerp voor mijn onderzoek te kiezen.

Er bestaan vele soorten van Dammar, hetgeen niet bevreemdend is, daar het woord in het Maleisch *hars* of ook wel *licht* beteekent en als collectief wordt gebruikt. In den Europeeschen handel komt evenwel gewoonlijk slechts eene soort voor, die Oost-Indische Dammar genoemd wordt en van Dammara orientalis, eene conifeer, afkomstig schijnt te zijn. De hars, die ik onderzocht, voldeed aan de daarvoor opgegeven kenmerken, waarom ik haar voor deze soort meende te mogen houden; gaarne had ik meerdere bewijzen hiervoor gegeven, doch dit was mij onmogelijk, omdat ik van den Heer Kipp, die ze geleverd had, zelfs na herhaald

verzoek, geen naricht kon verkrijgen, noch omtrent het land waaruit zij afkomstig, noch omtrent de plaats waarover zij aangevoerd, noch omtrent de wijze waarop zij verpakt was enz.; 't welk alles bij de beschrijving van een handelsproduct dient opgegeven te worden.

Wat de litteratuur aangaat: de verhandeling van Schrötter 1) en die van Guibourt 2), als van minder belang, ga ik met stilzwijgen voorbij, evenals ook die van Lucanus 3) en die van Thomson, 4) daar deze onderzoekers vermoedelijk (althans volgens hunne eigen opgaven) andere stoffen dan de gewone Oost-Indische Dammar onder handen gehad hebben. Van de onderzoekingen van Brandes, Bilz en Dulk zal ik een kort overzicht geven, daar deze eenigszins met mijne voorloopige proefnemingen overeenstemmen, en dus waarschijnlijk door hen en mij overeenkomstige harsen onderzocht zijn.

Brandes 5) vond haar bijna geheel oplosbaar in kouden, absoluten aether. Azijnzuur, ammonia en bijtende kali oplossing schenen hem toe, evenmin koud als warm, aanmerkelijk in te werken. Koude absolute alkohol loste haar niet geheel op, wel kokende, althans op een spoor na; bij bekoeling scheidde zich echter weder een deel af. Zelfs na zes weken bleef, nadat de alkohol afgedistilleerd was, het overschot der distillatie kleverig. De reuk was zwak, maar aangenaam (?), naar copaïvabalsem en cederhout.

Omtrent het in kouden alkohol oplosbare gedeelte schrijft hij: dat het zelfs door aetherdamp samenpakt en derhalve in alle verhoudingen daarin oplosbaar is; dat de alkoholische oplossing

---

1) Poggend. Annal. Bd. 59 s. 72.

2) Journ. de chim. médicale 1826 p. 470.

3) Schweigger's Journal. 56. Bd. s. 60 1829. Het zou mij niet verwonderen, als Lucanus ook de gewone Dammar had onderzocht; enkele punten toch komen volkomen overeen met de uitkomsten mijner voorloopige onderzoekingen; doch de schrijver verdient niet zeer veel vertrouwen, daar hij op verschillende plaatsen, in hetzelfde stuk, zich zelven tegenspreekt.

4) On the Cowdie-pine resin Philosophic. Magaz. 1843 vol. XXIII p. 81.

5) Archiv. f. Pharm. Bd. 20 s. 1. 1829.

een roodachtig praecipitaat geeft met eene eveneens alkoholische oplossing van ijzerchlorid, een wit met eene van azijnzuur lood; dat die beide praecipitaten in alkohol onoplosbaar en taai zijn, maar onder water brokkelig worden; dat het door geconcentreerd zwavelzuur bloedrood wordt, onder zwakke ontwikkeling van zwaveligzuur en gedeeltelijke oplossing; dat, zoowel de oplossing in zwavelzuur, als het terugblijvende, door toevoeging van water of alkohol weder wit worden, maar dat dat witte neerslag dan niet meer geheel in kouden alkohol oplosbaar is; dat zoutzuur zich, bij koking er mede, rozerood tot violet kleurt en dat ook de hars die kleur verkrijgt; dat een aanmerkelijk deel hierbij oplost; dat het onopgelost geblevene zeer bros en niet geheel meer in kouden alkohol oplosbaar was; dat salpeterzuur het bij zachte warmte na eenige dagen in een oranjegele brokkelige massa omzet; dat hierbij geen zuringzuur gevormd werd; dat deze gele stof oplosbaar was in alkohol, aether en ammonia, en deze laatste oplossing na verdamping eene bruinroode stralige, maar niet kristallijne massa gaf; dat in de oplossing dezer ammoniaverbinding door chloorkalium, chloorbarium en chloorstrontium geen merkbare troebeling ontstond; dat er wel een praecipitaat geboren werd met ijzerchlorid, azijnzuurlood en salpeterzuur zilver, 1) alsmede door zuren; dat deze ammoniaverbinding in aether oplosbaar was; dat de oplossing der gele stof in kokend water bij bekoeling troebel werd, zuur reageerde, en met koolzuurnatrium oplossing verwarmd, een neutraal donkerrood vocht gaf, dat bij langzame verdamping korrelige kristallen leverde; eindelijk, dat het harspoeder geene merkbare verandering onderging door ammonia en dat ook eene oplossing van bijtende natron bij koking weinig inwerking vertoonde.

Omtrent het in kouden alkohol onoplosbare gedeelte vermeldt hij, dat het sneeuwwit, volumineus en licht is als magnesia; dat het door geconcentreerd zwavelzuur niet dadelijk, maar wel bij verwarming, en dan vuilrood, gekleurd wordt. De overige reagen-

---

1) Hij zegt zoutzuur zilver, dit zal wel eene vergissing zijn.

tiën als azijnzuur, ammonia, bijtende natron vertoonden weinig inwerking. Salpeterzuur had het zelfs na veertien dagen nog niet geheel in eene oranjegele stof omgezet.

Omtrent de werking van water op dammarhars geeft hij op, dat hierdoor sporen van gom en gips worden uitgetrokken. Bij de droge distillatie verkreeg hij eenig zuur en een dikke gele olie, die zelfs in kokenden alkohol moeielijk oplosbaar was.

De onderzoekingen van Bilz 1) leverden ongeveer dezelfde uitkomsten. Hij scheidde de hars in zes andere, waarvan echter vier zich ongeveer op dezelfde wijze gedroegen. Hij beproefde de inwerking van geconcentreerd zwavelzuur, van geconcentreerd salpeterzuur, van bijtende loogen en de droge distillatie. Omtrent deze laatste deelt hij mede, dat er weinig vertrouwen in te stellen is, daar alles afhangt van den vorm der retort.

Omtrent de werking van bijtende loog op het door kouden alkohol van 80° R uitgetrokken gedeelte, bericht hij, dat dit er niet in oplost, maar dat, na verwijdering van de loog, de hars met water eene opaliseerende vloeistof leverde, die door filtreeren niet helder werd en bij indamping een harskali gaf, die in veel kokend water weder oploste. Honderd deelen van deze harskali bevatten volgens hem één deel kali. Hij besluit echter, dat het geene verbinding is, omdat, door herhaalde afwassching met koud water, het kaligehalte steeds afnam.

Omtrent het in aether onoplosbare gedeelte is hij van meening, dat dit oorspronkelijk niet in de hars aanwezig is, maar gevormd wordt door de behandeling met oplosmiddelen.

Van dezelfde meening is ook Dulk 2). Hij schrijft ongeveer het volgende: alkohol en aether lossen de hars gedeeltelijk, onder ontleding, op. Ook salpeterzuur lost haar, onder ontleding, op. Door geconcentreerd zwavelzuur schijnt zij eveneens veranderd te worden; want bij het uitwasschen met water neemt zij eene groenachtige kleur aan, en geeft voortdurend eene geringe hoeveelheid organische

---

1) Neues Journ. der Pharmacie Trommsdorff. Bd. 20 (1) s. 37. 1830.

2) Journ. f. prakt. Chem.

stof af, ook is haar smeltpunt verhoogd; reeds bij de gewone temperatuur zet de oplossing langzamerhand kool af en ontwikkelt zwaveligzuur.

Hij bracht de hars in een mengsel van chloorzuurkalium, chloorwaterstofzuur en kokend water; dit nam geen organische stof op, de hars werd in een geel schuim veranderd, dat na zeven uren kokens uitgewasschen, boven zwavelzuur gedroogd en met kalk verbrand werd; het bevatte toen 25,96 % chloor; na twaalf uren kokens bevatte het 26,23 % en had dus, zegt hij, niets meer opgenomen.

Ook stelde hij de hars met natronkalk, gedurende 12 uren, aan eene temperatuur van 120°—320° bloot; eerst ontwikkelde waterstof, daarna koolwaterstoffen en ten slotte hield de gasontwikkeling op. Nu werd de hars door chloorwaterstofzuur van de natronkalk bevrijd en met het zuur gekookt; zij was nu in kouden absoluten alkohol weinig, in kokenden bijna geheel oplosbaar, maar scheidde zich bij bekoeling weer af; de oplossing toonde geen reactie op lakmoes; met hetgeen in het chloorwaterstofzuur was opgelost gaf ammonia een gering praecipitaat van organische stof, die in de warmte een sterken reuk naar valeriaanzuur ontwikkelde; zuringzuur was hierbij niet gevormd. De analyse van deze hars leverde C 78,52, H 10,45, O 11,03, die van de oorspronkelijke gemiddeld C 82,53, H 11,29, O 6,18. De analyses werden verricht met koperoxyd in een stroom zuurstofgas.

Het in zwakken alkohol oplosbare gedeelte beschouwde hij als een waterhoudend zuur, de elementairanalyses gaven gemiddeld C 79,86, H 10,80, O 9,52; hij bereidde er kaliumverbindingen van, zoowel langs den drogen weg, door samensmelting met kalihydraat, als langs den natten, door vermenging van de alkoholische oplossingen, zoowel van de stof als van de kali. Twee die zuur reageerden bevatten 4,38 en 4,42 % kali; een die basisch reageerde 6,15 %. Deze verbindingen waren bruin, in alkohol en aether oplosbaar, maar werden door water ontleed. Met neutraal azijnzuurlood gaf het zuur, bij verschillende behandeling, zeer uiteenwijkende loodverbindingen; evenzoo met gekristalliseerd azijnzuurkoper, met

versch bereid koolzuurkoper en met baryt: 1) met neutrale, zoomin als met ammoniakale salpeterzuurzilveroplossing, konden in alkohol praecipitaten verkregen worden.

Het in absoluten alkohol oplosbare gedeelte noemde hij een watervrij zuur, dit kleurt lakmoes sterker rood 2) dan het voorgaande en zinkt in kokend water, terwijl het voorgaande drijft; ook ligt het smeltpunt vier graden hooger. Door samensmelting met kali, verkreeg hij eene basische verbinding, die 5,96 % kali bevatte; hij bereidde ook met veel moeite eene zilververbinding, die 7,86 % zilveroxyd bevatte; eene andere bevatte 16,38 %, nog eene andere 16,87 %, en eindelijk eene waarnaar hij de samenstelling van het zuur berekende 3) bevatte 14,64 % zilveroxyde; de elementairanalyses van het zuur leverden gemiddeld C 81,81, H 11,10, O 7,09; hij geeft voor de zilververbinding de formule $AgO, 2 (C_{45} H_{72} O_3)$. 4)

Het in alkohol onoplosbare gedeelte erkende hij als zuurstofvrij en gaf het de formule $C_{45} H_{72}$. Het is een zeer licht poeder, in aether oplosbaar; hij verkreeg deze stof door de aetherische oplossing te verdampen, het product eenige seconden op kokend water te werpen en daarna in het luchtledige te drogen. Door blootstelling aan warme en vochtige lucht oxydeerde het zich, en hij verkreeg door langere inwerking van waterdampen van 110° een product, dat in samenstelling met de dammarhars overeenkwam. 5) Uit zijn onderzoek besluit hij, dat de dammarhars tot de zouten gerekend moet worden. Hij vermoedt haar ontstaan uit de koolwaterstof dammaryl, door de inwerking van warme, vochtige lucht en houdt het voor waarschijnlijk, dat dit ook voor andere

---

1) De zuivering dezer zouten is aan de grootste zwarigheden onderworpen, zegt hij.

2) Dit is geene eigenschap van anhydriden.

3) Hetgeen geheel willekeurig is, daar hij het zuur hieruit niet afscheidde.

4) Deze is evenwel onbestaanbaar, want het zuur zou dan tot empirische formule hebben $C_{90} H_{145} O_7$ en dus een oneven aantal waterstofatomen, hetgeen nimmer voorkomt.

5) Althans wat de uitkomsten der elementairanalyses op de geheele hars verricht aangaat; de verhouding tegenover oplosmiddelen geeft hij niet op.

harsen bewezen zal kunnen worden, daar de dammarhars volgens zijne physische eigenschappen de type van eene reeks van harsen is.

---

## B. *Eigen onderzoek op Dammarhars.*

### § 1. Verhouding tegenover algemeene oplosmiddelen.

A. *Water.* Dit lost sporen van zwavelzuur, chloor, kalium en natrium, benevens eene gomachtige stof op, die bij verdamping van het vocht, zoowel in het luchtledige, als op een waterbad, zich bruin kleurde. De hoeveelheid was te gering om er vele proeven mede te nemen; ik reageerde dus alleen op looizuur met azijnzuurijzer, hetgeen onveranderd bleef; goudchlorid werd er ook niet door ontleed, zelfs niet bij verwarming, evenmin Fehling's kopervocht; alkaliën kleurden de stof bruin. Door verwarming met verdund zwavelzuur werd uit de reuklooze stof eene peperachtige reuk ontwikkeld en een wit poeder afgescheiden. Na filtratie werkte dit vocht reduceerend op Fehling's kopervocht. De aanleiding tot deze proef was het vermoeden, dat zich nog eenig spoor van looizuur of van een glucosid, waaruit de hars ontstaan kan zijn, daarin zoude bevinden; hetgeen tamelijk bewaarheid werd, hoewel de volle zekerheid niet kon verkregen worden, daar de hoeveelheid te gering was. De hars zelve had door deze behandeling in gewicht verloren en dus geen water gebonden, hetgeen zij vermoedelijk wel gedaan zou hebben in 't geval dat er een anhydrid in aanwezig was.

Door de hars met water te distilleeren verkreeg ik eene uiterst geringe hoeveelheid van eene vloeibare, vluchtige, op water drijvende stof, met een sterken peperachtigen reuk. Deze stof werkte flauw reduceerend op salpeterzuurzilver, vormde met eene geconcentreerde oplossing van dubbel zwaveligzuurnatrium geen kristallijn praecipitaat en was dus vermoedelijk geen aldehyd. Aan de

lucht ging zij na eenigen tijd in eene witte, taaie, ondoorschijnende massa over; hetgeen evenwel niet het geval was, indien zij in aanraking bleef met de oplossing van dubbel zwaveligzuurnatrium.

Dezelfde vluchtige zelfstandigheid, — naar den reuk en het uiterlijk aanzien te oordeelen, — werd ook verkregen door distillatie der hars met andere stoffen als alkohol, aether, benzol enz. en wel, naar ik vermoed, in grootere hoeveelheid; zij kon echter door gefractioneerde distillatie niet onveranderd verkregen worden. Meer verkreeg ik bij verhitting met eene geconcentreerde chloorzinkoplossing, waarbij de hars zelf donkerrood werd, maar dan kwam tevens nog eene gele balsemachtige stof over, waarvan zij niet te scheiden was. Hetzelfde had plaats bij distillatie met smeltend kaliumhydroxyl; deze balsemachtige stof gedroeg zich qualitatief, evenals de oorspronkelijke hars, en het komt mij dus voor, dat zij er een isomeer van is.

B. *Benzol*, *chloroform*, *zwavelkoolstof* en *aether*. In deze vloeistoffen loste de hars bijna geheel op. De maat der oplosbaarheid is niet aan te geven, daar de hars door de dampen dier stoffen reeds week wordt. Deze oplossingen blijven evenwel niet onveranderd, vermoedelijk daar zij, door vergrooting der oppervlakte, beter de inwerking van de zuurstof der lucht op de hars toelaten; althans in sommigen ontstond, door schudding met lucht, na korteren of langeren tijd eene troebeling, en eindelijk een bezinksel, doch steeds zeer weinig; de geheele hars kan evenwel, op die wijze, niet in dit bezinksel worden omgezet. De samenstelling van dit bezinksel is niet constant dezelfde, want de elementairanalyses leverden geen overeenstemmende uitkomsten.

C. *Aethylalkohol*, *amylalkohol*, *petroleumaether*, *aceton* en *azijnzuur*. Deze vochten losten de hars slechts gedeeltelijk op. Door verdamping van het oplosmiddel op een waterbad, of vrijwillig in de lucht, of in het luchtledige werd het opgeloste gedeelte verkregen en vervolgens met andere of op nieuw met dezelfde oplosmiddelen behandeld.

Deze proeven leerden mij, dat men op deze wijze voortgaande,

eene reeks van producten verkrijgt, uit wier samenstelling en eigenschappen duidelijk is op te maken, dat het zeer veranderlijke mengsels zijn. Ik kom dus door deze proeven tot hetzelfde resultaat als Hlasiwetz. Het best bevredigde mij de behandeling met absoluten alkohol; deze scheidde de hars tamelijk wel in twee gedeelten. Het eerste was harsachtig, zuurstofbevattend en had wel geen constante samenstelling, maar deed volgens de meeste elementairanalyses, die door verbranding met chroomzuurlood plaats hadden, gemiddeld de volgende procentische samenstelling vinden. C 79,358, H 11,296, O 9,346. Deze stof was in alkohol gemakkelijk oplosbaar.

Het tweede, in alkohol nagenoeg onoplosbare gedeelte, bleek bij de elementairanalyses bijna geen zuurstof te bevatten en vormde een wit licht poeder, waarvan de procentische samenstelling gemiddeld was C 87,593, H 11,949, O of verlies 0,458. Door uitdamping van de aetherische oplossing van dit laatste in de lucht ontstond eene meer harsachtige stof, die gedeeltelijk in alkohol oplosbaar was, maar de verhouding $C_5 H_8$ bleef bewaren en dus niet identisch is met het eerste gedeelte.

Met het in alkohol oplosbare gedeelte werden nog eenige proeven genomen:

*a.* De alkoholische oplossing werd, gedurende eenigen tijd, met koolzuurkalium verwarmd, gefiltreerd, verdampt, het overgeblevene gegloeid, en eindelijk, na nogmaals met zwavelzuur gegloeid te zijn, het zwavelzuurkalium gewogen. Het bleek hierbij eene kaliumverbinding te zijn geweest, die 7,036 % kalium bevatte.

*b.* De alkoholische oplossing gaf met eene alkoholische oplossing van azijnzuurkoper geen praecipitaat, wel na toevoeging van water. Naar het mij voorkwam, ontstonden dan twee praecipitaten; één, wit, zeer licht, poedervormig en een ander, donkergroen, week en kleverig, dat van het eerstgenoemde veel ingesloten hield. Door herhaald oplossen en weder praecipiteeren, waarbij het grootste gedeelte verloren ging, heb ik de groene stof zoo goed mogelijk afgezonderd en vervolgens gegloeid. Uit het terugblijvende koperoxyd werd nu het kopergehalte berekend, dat 10,48 % bedroeg.

*c.* Door eene alkoholische oplossing van azijnzuurlood ontstond

eene weeke witte verbinding, die op dezelfde wijze, als de voorgaande behandeld, eene loodverbinding leverde, die 27.879 % lood bevatte.

Ik nam hierom, als empirische formule, voor het in alkohol oplosbare gedeelte der dammarhars, voorloopig aan $C_{36} H_{60} O_3$, voor de kaliumverbinding $C_{36} H_{59} K O_3$, voor de koperverbinding $C_{36} H_{58} Cu O_3$, voor de loodverbinding $C_{36} H_{58} PbO_3$. Eene zilververbinding verkreeg ik langs dezen weg niet onontleed. Eene vergelijking tusschen de gevonden en berekende getallen zal doen zien, dat de afwijking niet buitengemeen groot is.

| $C_{36} H_{60} O_3$ | | | $C_{36} H_{59} K O_3$ | | | $C_{36} H_{58} Cu O_3$ | | | $C_{36} H_{58} Pb O_3$ | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| berekend | | gevonden. | berekend | | gevonden. | berekend | | gevonden. | berekend | | gevonden. |
| 80 | C | 79,358 | 7,163 | K | 7,036 | 10,542 | Cu | 10,48 | 27,785 | Pb | 27,879 |
| 11,1 | H | 11,296 | | | | | | | | | |
| 8,8 | O | 9,346 | | | | | | | | | |

Door voorzichtige toevoeging van alkoholische kaliloog, of door verwarming met waterige kaliloog, werden kaliumverbindingen verkregen met een hooger kaliumgehalte, dat echter steeds afwisselde; deze verbindingen werden door water ontleed. Dit neemt niet weg, dat zij mij toch chemische verbindingen en geen mengsels schijnen te zijn, want het ontleed worden door water komt bij vele zuiver anorganische verbindingen, ik behoef slechts te herinneren aan de ontleding van salpeterzuurbismuth, zwavelzuurkwik en andere, even zoo goed voor, als bij organische b.v. stearaten.

*d.* Smelting met kaliumhydroxyl leverde de boven onder A genoemde verschijnselen; eene distillatie met eene geconcentreerde waterige oplossing van kaliumhydroxyl gaf een opaliserend distillaat eerst met aangenamen geur, wellicht door de aanwezigheid van een spoor alkohol veroorzaakt, later met den peperachtigen reuk; de stoffen, waaraan dit verschuldigd was, waren echter in te geringe hoeveelheid voorhanden om nader onderzocht te kunnen worden. Ten slotte, als het water verdwenen is en het kaliumhydroxyl smelt, wordt de hars rood en komt de boven vermelde balsemachtige stof over; een deel der hars blijft met kalium verbonden in de retort terug.

*e.* De alkoholische oplossing werd langdurig met een alkoholische kaliumhydroxyl oplossing op een waterbad verwarmd; vervolgens 1e met eenig water vermengd, waardoor zich eene weeke gele massa afscheidde; deze werd nog een paar malen in alkohol opgelost en weder gepraecipiteerd en nu het kaliumgehalte bepaald dat 11.663 % bedroeg. Nu werd, door verdund zwavelzuur, het kalium onttrokken en de stof, na afwassching en droging, aan de elementairanalyse onderworpen, nadat ik mij nog eerst overtuigd had, dat zij geen kalium meer bevatte. De procentische samenstelling was gemiddeld C 75,722, H 10,368, O 13,910.

Na het water werd 2e verdund chloorwaterstofzuur toegevoegd, waardoor zich een wit poeder afscheidde, dat in water oplosbaar was en bij de elementairanalyse de volgende procentische samenstelling bleek te bezitten C 71,159, H 10,467, O 18,374.

Men zou dus deze producten aldus kunnen opvatten.

| $C_{36}H_{60}O_5$ | | | $C_{36}H_{58}K_2O_5$ | | | $C_{36}H_{62}O_7$ | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| berekend | | gevonden. | berekend | | gevonden. | berekend | | gevonden. |
| 75,524 | C | 75,722 | 12,069 | K | 11,663 | 71,287 | C | 71,159 |
| 10,489 | H | 10,368 | | | | 10,231 | H | 10,467 |
| 13,987 | O | 13,910 | | | | 18,482 | O | 18,374. |

*f.* De oplossing van de hars in geconcentreerd azijnzuur kristalliseerde geheel, door de koude, tot heldere doorzichtige kristallen, waardoor ik op het denkbeeld kwam, dat er eene verbinding tusschen de beide stoffen had plaats gegrepen; in dit vermoeden werd ik hierdoor versterkt, dat deze verbinding geheel in alkohol oplosbaar was, 't welk niet het geval is met hetgeen na verdamping van het azijnzuur terugblijft. Daarenboven kon ik de oplossing met alkoholische kaliumhydroxyloplossing neutraliseeren, waarbij eene eenigszins kristallijne massa ontstond, die in alkohol oplosbaar was, maar door water ontleed werd; dit water reageerde dan steeds, zelfs als ik zooveel kaliumhydroxyl had toegevoegd, dat de stof sterk alkalisch reageerde, zeer zuur door vrij azijnzuur; blijkbaar is er dus eene verbinding gevormd, waarin de hars de rol van base vervult. Ik trachtte nog, met eene alkoholische

oplossing van azijnzuurzilver, eene zilververbinding te verkrijgen, doch dit gelukte niet. Door de gevoeligheid dezer verbinding voor de waterdamp uit de lucht kon ik haar, evenmin als de kaliumverbinding, zóó afzonderen, dat eene elementairanalyse of kaliumbepaling voldoende resultaten opleveren kon.

---

## § 2. Oxydatie.

Daar al deze proeven er mij op wezen, dat deze hars eene gemakkelijk oxydeerbare en aan eene voortdurende oxydatie onderhevige stof was, werd ik er toe geleid te onderzoeken of zij, door deze oxydatie kunstmatig verder door te zetten, om te zetten zou zijn in een meer constant eindproduct.

Dat ik, onder de gewone oxydatiemiddelen rondziende, het eerst aan het kaliumpermanganaat dacht, zal niemand bevreemden, die weet wat groote rol deze stof in de laatste tijden, bij de oxydatie van organische lichamen, welke geen van allen aan hare werking weerstand bieden, speelt, waarschijnlijk daar de hier werkende zuurstof zich in een meer activen toestand bevindt. Daarenboven kan men, bij het gebruik dezer stof, het proces tamelijk goed nagaan, voortzetten of doen ophouden als men wil; bij verschillende temperaturen, snel en langzaam werken enz.

Ik liet mij hierbij leiden door Berthelot, 1) en onderzocht vooraf het permanganaat op zijne zuiverheid; 1e door het, met zuiver formylzuurnatrium gemengd, in een buisje te verhitten, vervolgens met water uittetrekken en in dit vocht op chloor en zwavelzuur te reageeren; 2e door eene verdunde oplossing met zwavelzuur te distilleeren en in het distillaat naar salpeterzuur te zoeken. Het resultaat was dat het permanganaat geen spoor van de drie genoemde onzuiverheden bevatte.

---

1) Sur l'emploi du permanganate de potasse comme agent d'oxydation par M. Berthelot. Annales de chimie et de physique. 4e Serie. t. XV. p. 372 et suiv.

Wat de temperatuur en de concentratiegraad der oplossing betreft, ik heb proeven genomen bij de gewone temperatuur 12° C, andere bij 40° C, bij 50° C en ook bij 100° C. Ik heb gewerkt 1e met neutrale, 2e met, door kali, alkalisch, 3e met, door zwavelzuur, zuur gemaakte oplossingen; nu eens was de bijgevoegde hoeveelheid zwavelzuur voldoende om de vrij wordende kali te binden, (welke hoeveelheid ik vooraf door proefneming had bepaald), dan weder voegde ik er zooveel zwavelzuur bij, als voldoende was zich met het gevormde mangaanoxyde te verbinden, in de hoop dit opgelost te houden; dit geschiedde evenwel niet.

Ik heb proeven genomen met oplossingen van 15 gr. per liter (Berthelot), met verzadigde oplossingen, ook door telkens bijvoegen van het gekristalliseerde zout bij de in water verdeelde hars; de hoeveelheid hars, die ik voor iedere proef gebruikte, was minstens 10 gram. Ook heb ik nog proeven genomen onder verhoogde drukking, namelijk door verwarming in een goed gesloten flesch.

Al deze proeven 1) hier uitgebreid te beschrijven, ligt niet in mijn plan; ik zal er slechts het voornaamste en algemeenste van mededeelen, en wel hetgeen plaats had, als ik de geheele hars aanwendde. De uitkomsten waren natuurlijk verschillend, niet zoozeer wat de producten aangaat, als wel ten opzichte van de gemakkelijke afzondering en bewerking, en van het nagaan van het verloop der reactie. Het beste beviel mij ten slotte de inwerking bij 100° C van eene oplossing van 15 gram per liter, zonder bijvoeging van zwavelzuur of kali. De hierbij gebezigde toestel bestond uit eene driehalzige Woulfsche flesch, in de middelste tubus was een scheitrechter, die van boven met een glazen stop gesloten kon worden, bevestigd, waarin de afgemeten 2) hoeveelheden permanganaatoplossing, 10 C. C. tegelijk, werden gebracht; vervolgens werd in den trechter

1) Wier aantal ruim dertig bedraagt.

2) Dit geschiedde in de verwachting de hars geheel geoxydeerd te verkrijgen en dan de hoeveelheid toegevoegde zuurstof te kunnen berekenen, door te bepalen welke zuurstofverbinding van het mangaan er terugbleef.

lucht gedreven, zoodat na de opening van de kraan het vocht in de flesch vloeide, zonder dat er gassen of lucht uit de flesch door den scheitrechter ontwijken konden; zoodra het vocht tot aan de kraan genaderd was, werd deze gesloten om te zorgen, dat er geene lucht in de flesch bij kwam. Een scheitrechter met twee tubi voorzien, die ik later nog ontving, leverde het voordeel op, dat de verbinding met een blaastoestel niet telkens behoefde opgeheven te worden, hetgeen de zekerheid van geene fouten te begaan of lekken te krijgen zeer verhoogde. In de tweede tubus der Woulfsche flesch was eene omgebogen glazen buis bevestigd, die door middel van eene caoutchoucbuis, voorzien van eene Bunsensche klemkraan, verbonden was aan eene dergelijke glazen buis, die op hare beurt in den hals eener kleinere woulfsche flesch, gedeeltelijk met gedistilleerd water gevuld, bevestigd was en daarin tot op den bodem reikte. Het doel was condenseerbare producten 1) hierin terug te houden, terwijl de gasvormige verder geleid moesten worden naar eene met kwik gevulde, verdeelde buis die in een kwikbak geplaatst was. De dérde tubus, waardoor de, vooraf tot een uiterst fijn poeder gewreven, 2) hars ingebracht en later ook de ontstane producten verwijderd werden, was door een caoutchoucstop gesloten.

De flesch werd geplaatst in een waterbad, waarin zich een thermometer bevond, terwijl de temperatuur 3) constant gehouden werd, doordien de gasaanvoer met een regulateur werd geregeld.

Het boven de kwik opgevangen gas werd onderzocht op koolzuur 4)

1) Die evenwel nimmer ontstaan zijn; hoewel ik voldoende reden had dezelve te vermoeden, daar bij de oxydatie in een open kolf steeds, zoowel bij Dammar, als bij Elemi en Anime, een eigenaardige reuk ontwikkeld werd, die eenigszins overeenkwam met de beschrijving, welke gegeven wordt van den reuk van amylwaterstof of van eupion, hetwelk ook door anderen gezegd wordt, bij de droge distillatie van harsen, verkregen te zijn en wier vorming, zoo als uit de door mij voorgestelde formule voor terpenen blijkt, niet onmogelijk zoude zijn.

2) Dit gaat niet gemakkelijk, doordat de harsdeeltjes bij het wrijven electrisch worden.

3) Bij de proeven op 40° en 50° C.

4) Dit gebeurde hoofdzakelijk om te zien, of de oxydatie ook te ver was doorgezet, daar mij door voorloopige proeven gebleken was, dat men door deze wijze van oxydeeren de hars geheel in koolzuur en water kan omzetten; ook werd om dit te vermijden het vocht nu en dan verwijderd. De oxydatie werd doorgezet,

en het volumen gecontroleerd met dat, hetwelk moest overgaan, door de uitzetting van de lucht, door temperatuursverhooging en de lucht, die verplaatst werd, door de telkens bijgevoegde permanganaatoplossing. Dit liet zich op de volgende wijs bewerkstelligen. Nadat de caoutchoucverbinding, tusschen de beide woulfsche flesschen, door middel van de klemkraan gesloten was, werd aan den scheitrechter, door middel van een caoutchoucbuis, een omgebogen glazen buisje bevestigd, waarvan het andere eind tot boven aan reikte in eene met lucht gevulde gecalibreerde buis, die zich boven kwik bevond. Na de afkoeling van de flesch en de opening van den kraan van den scheitrechter, werd een volumen lucht ingezogen gelijk aan dat, hetwelk zich in de andere buis bevond, verminderd met datgene, wat door de permanganaatoplossing was verplaatst. 1) Het gas bevatte ook nimmer koolzuur.

De bij deze bewerking verkregen vochten waren steeds geel en troebel 2) en door filtratie niet helder te krijgen; door verdamping op een waterbad werden zij hooger gekleurd, hieruit vermoedde ik ontleding en volgde dus, te meer daar er geene kristalliseerbare zelfstandigheden in schenen te zijn, voor de analyse der producten eenen anderen weg, gedeeltelijk dien van Berthelot l. c. Volgens hem wordt 1e een gedeelte van het vocht, met zwavelzuur, sterk zuur gemaakt en gedistilleerd, vervolgens in het distillaat de vluchtige vetzuren opgespoord; 2e wordt een gedeelte, met azijnzuur, flauw zuur gemaakt en vermengd met eene verdunde oplossing van azijnzuurcalcium, ten einde zuringzuur aan te wijzen; 3e wordt een gedeelte gepraecipiteerd, eerst met azijnzuurlood en daarna met basisch azijnzuurlood; 4e wordt een gedeelte, met zwavelzuur, zuur gemaakt en daarna geschud met aether.

---

totdat het gevormde mangaanoxyd de verdere inwerking begon te hinderen; de hars was dan evenwel nog niet geheel geoxydeerd, zooals bij uittrekking van het gedroogde overschot met benzol bleek.

1) Daar ik bemerkt had, dat ik nooit één product verkreeg, maar steeds eene geheele rij, werd deze toestel zóó ingericht, in de hoop eene methode te kunnen vinden tot quantitatieve bepaling van al de stoffen, die er gevormd werden, daar ik hiervan alleen eenig licht verwachtte; hierin werd ik echter te leur gesteld.

2) Uitgezonderd als ik bij het permanganaat zwavelzuur had gevoegd.

Ik begon met eenige algemeene reacties, om te zien of er iets kennelijks gebeurde, dat mij op de eene of andere stof wees. De reactie was alkalisch. Ik verkreeg met verschillende zuren praecipitaten, die in veel water, ook in verdunde kalioplossing oplosbaar waren; ook met de meeste oplosbare metaalverbindingen ontstonden praecipitaten, die in veel water oplosbaar schenen te zijn.

Nu werd 1e een gedeelte met zwavelzuur gedistilleerd en het distillaat met lakmoes onderzocht, dat het voorhanden zijn van een zuur aantoonde; de reuk geleek eenigszins op dien van boterzuur.

2e Werd bij een ander gedeelte azijnzuur gevoegd, totdat het flauw zuur reageerde. Hierdoor ontstond een praecipitaat dat afgefiltreerd werd. (In het filtraat ontstond door eene verdunde oplossing van azijnzuurcalcium een praecipitaat, vermoedelijk zuringzuur.)

3e Werd bij het filtraat (van 2e) zwavelzuur gevoegd, waardoor weder een praecipitaat ontstond, dat afgefiltreerd werd.

4e Werd nu dit filtraat (van 3e) met baryt verzadigd en gefiltreerd;

5e werd dit filtraat (van 4e) weder flauw zuur gemaakt met azijnzuur en gepraecipiteerd met azijnzuurlood, daarna weder gefiltreerd en

6e dit filtraat (van 5e) gepraecipiteerd met basisch azijnzuurlood, weder gefiltreerd en nu

7e werd bij dit filtraat (van 6e) zwavelzuur gevoegd om eenig te veel bijgevoegd of in oplossing gebleven lood te verwijderen; na filtratie werd het te veel toegevoegde zwavelzuur door baryt verwijderd en nu het overblijvende vocht verdampt.

Het distillaat, sub 1e verkregen, werd met koolzuurbarium verzadigd, gefiltreerd en verdampt; de hierdoor verkregen amorphe massa werd met minder water, dan voor de oplossing noodig bleek, behandeld en het vocht tot kristallisatie verdampt, de verkregen kristallen nogmaals opgelost en gekristalliseerd en nu het bariumgehalte door gloeiing, na toevoeging van zwavelzuur, bepaald. Dit bleek 48,708 %, hetgeen zeer nabij komt, aan dat van propionzuurbarium, hetwelk berekend 48,409 % zoude bevatten. Deze stof reduceerde zilververbindingen en ontwikkelde, met zwavelzuur behandeld, den reuk van pro-

pionzuur. Meerdere proeven konden niet genomen worden, daar ik slechts zeer weinig had verkregen.

Het praecipitaat sub 2 verkregen, werd een paar malen met gedistilleerd water afgewasschen, waarin het evenwel niet onoplosbaar scheen: vervolgens onder de luchtpomp boven zwavelzuur gedroogd. Nu werd het met aether behandeld: de aetherische oplossing reageerde niet merkbaar zuur en leverde, na langzame vrijwillige verdamping, eene witte amorphe stof, die bij verwarming op een waterbad tot eene doorschijnende vernisachtige laag smolt; door koking der aetherische oplossing met koolzuurkalium werd slechts een spoor hiervan opgenomen. Hetgeen, na de behandeling met aether, terug bleef werd met alkohol uitgetrokken, die er iets meer uit oploste; de alkoholische oplossing reageerde niet merkbaar zuur, na verdamping bleef eene geelachtige amorphe stof terug; door koking der alkoholische oplossing met koolzuurkalium werd slechts een spoor hiervan opgenomen.

Dit praecipitaat was dus, door deze behandeling, in minstens drie stoffen gescheiden, wier hoeveelheid te gering was om haar verder te kunnen onderzoeken. Zooveel is echter zeker, dat de beide eersten geen zuren waren, en dus vermoedelijk niet tot de eindproducten der bewerking behooren.

Hetgeen door alkohol en aether was teruggelaten, loste grootendeels in water tot eene volkomen heldere vloeistof op, die bij verdamping eene gele amorphe stof terugliet, welke, verhit op een platinablikje, mangaanzuurkalium leverde; waardoor ik vermoedde, dat hier eene verbinding voorhanden was van een meerbasisch organisch zuur met mangaan en kalium. Het was echter te weinig om verder te kunnen onderzoeken, hetgeen mij te meer speet, toen ik onlangs las, dat dergelijke verbindingen van het wijnsteenzuur bereid waren, en deze stof bij verhitting een reuk verspreidde, niet ongelijk aan dien, welke dit zuur bij verhitting van zich geeft.

Het praecipitaat sub 3 verkregen, werd, even als het voorgaande, na een paar malen met water te zijn afgewasschen, in het luchtledige boven zwavelzuur gedroogd. Het loste bijna geheel op in aether; deze oplossing reageerde sterk zuur en liet na verdamping

in het luchtledige eene gele, doorzichtige, amorphe, homogene massa terug, die echter, naar den reuk te oordeelen, nog veel aether bevatte en hierom op een waterbad gedurende drie uren verwarmd werd; na bekoeling werd zij fijngewreven (waarbij veel verloren ging, doordat zij zeer elektrisch werd) en nu weder drie uren verwarmd: dezelfde bewerking werd nog eenmaal herhaald; na eene verwarming dus van ongeveer negen uren, meende ik te mogen aannemen, dat de aanhangende aether wel verwijderd zou zijn. Het product was nu een geelachtig poeder, oplosbaar in water, alkohol en aether, met een intensief bitteren smaak; uit geen dezer oplossingen kon het gekristalliseerd verkregen worden.

Door voorzichtige toevoeging van alkoholische kaliloog bij de alkoholische oplossing van dit zuur, ontstond een wit korrelig praecipitaat, dat in meer alkohol oplosbaar was en bij verdamping als eene gomachtige massa terug bleef. Door meerdere toevoeging van alkoholische kaliloog ontstond een tweede verbinding, die week en geel was, maar door afwassching met alkohol, waarin zij evenwel niet onoplosbaar was, in een wit poeder veranderde. Van deze beide verbindingen werd het kaliumgehalte bepaald, door eerst zacht, onder voorzichtige toevoeging van eenig salpeterzuur, en vervolgens sterk te gloeien met een overmaat van zwavelzuur; uit het terugblijvende zwavelzuurkalium werd dan het kaliumgehalte berekend.

De eerste verbinding bevatte gemiddeld 9,66 % kalium, de tweede gemiddeld 17,8 % kalium.

De elementairanalyses van het zuur werden bewerkstelligd met eene ruime hoeveelheid chroomzuurlood 1) en leverden gemiddeld voor de procentische samenstelling C 65,238, H 8,626, O 26,136, zoodat ik besloot tot de empirische formule $C_{20} H_{32} O_6$ in verband met de verkregen kaliumverbindingen, waarvan de eerste dan tot empirische formule zoude hebben $C_{20} H_{31} K O_6$ en de tweede $C_{20} H_{30} K_2 O_6$.

1) Ik heb echter nooit zoover kunnen verhitten, dat het chroomzuurlood smolt, zoo als Fresenius opgeeft, want voor dien tijd zakten de buizen geheel door.

Vergelijkt men dit met de berekende getallen, dan is het verschil niet buitengewoon groot.

| $C_{20} H_{32} O_6$ | | | $C_{20} H_{30} K_2 O_6$ | | | $C_{20} H_{31} K O_6$ | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| berekend. | | gevonden. | berekend. | | gevonden. | berekend. | | gevonden. |
| 65,217 | C | 65,238 | 17,58 | K | 17,80 | 9,63 | K | 9,66 |
| 8,695 | H | 8,626 | | | | | | |
| 26,088 | O | 26,136 | | | | | | |

De verbinding met het geringste kaliumgehalte gaf met verschillende oplosbare metaalverbindingen, als van zilver, lood, ijzer en kwik, praecipitaten. Tot mijn leedwezen, had ik echter niet voldoende meer om te onderzoeken, of er ook nog eene verbinding met drie atomen metaal gevormd werd, zoodat ik niet zeker ben of het een tweebasisch, dan wel een driebasisch zuur is. Ik zou geneigd zijn het eerste te gelooven, omdat ook de zilververbindingen niet meer dan twee atomen zilver bevatten. Eene zilververbinding bevatte 22,464 % zilver en stemt dus overeen met de formule $C_{20} H_{31} Ag O_6$ die 22,736 % vordert. Deze zilververbinding was verkregen door de ammoniumverbinding van het zuur met salpeterzuurzilver te praecipiteeren. Eene andere zilververbinding werd verkregen door praecipitatie met azijnzuurzilver; deze leverde bij de analyse getallen, die overeenstemden met $C_{20} H_{30} Ag_2 O_6$.

| berekend. | | gevonden. |
|---|---|---|
| 37,124 | Ag. | 37,154 |

Het praecipitaat, sub 4 verkregen, werd met verdund chloorwaterstofzuur uitgetrokken en deze oplossing met ammonia verzadigd; er ontstond een korrelig praecipitaat, dat door filtratie werd afgezonderd. Dit nu kon zuringzuurbarium zijn, het bevatte echter nog eene andere organische verbinding, die bij verhitting koolstof achterliet. Na afwassen, wederoplossen en nog eens praecipiteeren werd het bariumgehalte bepaald dat 49,987 % bedroeg. Voor verdere proeven had ik niet meer over; maar zooals later blijken zal, is dit vermoedelijk eene bariumverbinding geweest van de empirische formule $C_6 H_8 Ba O_4$ die 48,754 % barium volgens

de berekening bevatten moet. Misschien was er nog eene andere bariumverbinding bij b.v. zuringzuurbarium.

Het praecipitaat, sub 5 verkregen, werd in water verdeeld en met zwavelwaterstof ontleed; zoowel de vloeistof, als het zwavellood bevatten eene organische stof, die echter dezelfde scheen te zijn. Het zwavellood werd met alkohol uitgetrokken; deze alkoholische oplossing reageerde zuur en gaf met alkoholische oplossingen van azijnzuurlood en van salpeterzuurzilver praecipitaten. De zilververbinding kon niet zuiver verkregen worden; zij ontleedde zich weldra van zelf en werd in het donker van wit, bronskleurig. De loodverbinding werd, nadat het loodgehalte bepaald was, eenige keeren aan elementairanalyse onderworpen; in verband met het loodgehalte kreeg ik gemiddeld de volgende procentische samenstelling: C 27,823, H 3,741, Pb 46,643, O 21,793.

Neemt men als empirische formule $C_{10}\,H_{14}\,Pb\,O_6$, dan komen de verkregen getallen vrij wel met de berekende overeen.

| berekend. | | gevonden. |
|---|---|---|
| 27,459 | C | 27,823 |
| 3,203 | H | 3,741 |
| 47,368 | Pb | 46,643 |
| 21,970 | O | 21,793. |

Een andermaal werd deze loodverbinding met verdund zwavelzuur ontleed; het vocht na filtratie met koolzuurbarium verzadigd en weder gefiltreerd; nu werd een gedeelte van dit filtraat met salpeterzuurzilver gepraecipiteerd; het witte neerslag, dat zich, hoewel in donker afgewasschen, reeds eenigszins gekleurd had, werd in donker op een waterbad gedroogd, maar geheel ontleed. Het overige gedeelte van de bariumverbinding werd, door verdamping in het luchtledige boven zwavelzuur, verkregen als eene gele amorphe stof, die 29,74 % barium bevatte (bepaald door gloeiing eerst na toevoeging van salpeterzuur, later van zwavelzuur). Het kan dus een mengsel van $C_{10}\,H_{14}\,Ba\,O_6$ en $C_{20}\,H_{30}\,Ba\,O_{12}$ geweest zijn.

Een dergelijk praecipitaat, bij eene latere proef verkregen en

ongeveer op dezelfde wijze behandeld, leverde resultaten, die beter overeenstemmen met de formule $C_{12} H_{18} Pb O_8$.

| berekend. | | gevonden. |
|---|---|---|
| 28,973 | C | 28,970 |
| 3,621 | H | 4,049 |
| 41,649 | Pb | 41,671 |
| 25,757 | O | 25,310. |

Het praecipitaat, sub 6 verkregen, was een wit poeder, dat in geen der oplosmiddelen, die ten mijnen dienste stonden, oplosbaar was en dus niet verder te scheiden. Ik onderzocht toen of het soms ook eenig koolzuurlood bevatte, door het te koken met water, ter uitdrijving van aanhangende lucht, en vervolgens azijnzuur toe te voegen, dat wel eenig lood er aan onttrok, maar niet onder opbruising. Ik bepaalde het loodgehalte en onderwierp het daarna aan de elementairanalyse; de procentische samenstelling bleek toen C18,734, H2,585, Pb54,316, O24,365. Neemt men als empirische formule $C_6 H_8 Pb O_6$, dan verschillen de verkregene en de berekende getallen zeer weinig.

| berekend. | | gevonden. |
|---|---|---|
| 18,799 | C | 18,734 |
| 2,089 | H | 2,585 |
| 54,047 | Pb | 54,316 |
| 25,065 | O | 24,365. |

Deze loodverbinding leverde, met zwavelwaterstof behandeld, een in water oplosbaar zuur, dat met de meeste zware metaalverbindingen praecipitaten gaf, en na verdamping als een gele amorphe massa terugbleef. Eene zilverbinding kon er niet onontleed van verkregen worden.

Hetgeen na verdamping van het vocht sub 7 verkregen terugbleef, bleek een mengsel te zijn van verschillende kaliumverbindingen waaronder vooral met azijnzuur en propionzuur. Alleen dit laatste is door de

oxydatie van de hars verkregen; het eerste is waarschijnlijk alleen het toegevoegde.

Door de proeven, nu eens met de geheele hars, dan weder met het in alkohol oplosbare, of met het daarin onoplosbare gedeelte alleen te nemen, bleek het mij, dat vooral dit laatste door het kaliumpermanganaat werd geoxydeerd; de reactie verliep echter niet zóó, dat, voor zoover ik kon nagaan, het in alkohol oplosbare hierbij gevormd werd, zoodat het niet bleek, dat dit door oxydatie van het in alkohol onoplosbare ontstaan zou zijn; het kan dus zijn, dat beiden gelijktijdig bij de splitsing hunner gemeenschappelijke moederstof gevormd werden. Ook het in alkohol oplosbare gedeelte werd geoxydeerd, maar niet zoo gemakkelijk; bij de gewone temperatuur duurt het zelfs buitengemeen lang, vóór eenige inwerking plaats vindt; terwijl het onoplosbare gedeelte onmiddellijk wordt aangegrepen. Dit schijnt echter vooral aan den physischen toestand te liggen; want eene alkoholische oplossing van het oplosbare gedeelte neemt zelfs uit de lucht sterk zuurstof op, en is dus wel voor oxydatie vatbaar. Behalve deze wijze om oxydatieproducten te verkrijgen, beproefde ik nog vele anderen; b.v. met eene geconcentreerde oplossing van chroomzuur, dat evenwel weinig inwerkte, zelfs niet bij 100°; alleen bij nog hoogere temperatuur had eenige inwerking plaats en, naar de verhouding tegenover oplosmiddelen en tegenover azijnzuurlood te oordeelen, ontstonden dezelfde producten als met kaliumpermanganaat. Bij oxydatie met chroomzuurkalium en zwavelzuur, werden, evenals bij verwarming met bruinsteen en zwavelzuur, hoofdzakelijk vluchtige vetzuren, waaronder voornamelijk propionzuur, gevormd. Bij eene behandeling van eene oplossing der hars in azijnzuur met chroomzuurkalium ontstonden vermoedelijk dezelfde producten, als met kaliumpermanganaat. De hars, door warmte gesmolten, werd door tot een fijn poeder gewreven overmangaanzuurkalium in het geheel niet aangegrepen. Door het mengsel na bekoeling met benzol uit te trekken, kon ik de hars verwijderen en het permanganaat terug houden, dat dan nog geheel in water oplosbaar was, en geene afscheiding van mangaanoxyd vertoonde.

## § 3. Reductie.

De tweede gedachte, die bij mij opkwam, was te onderzoeken of de hars (die ik toen nog hield voor een onmiddellijk oxydatie-product van een terpeen) tot de oorspronkelijke koolwaterstof te herleiden zou zijn.

Onder alle bekende reductiemiddelen, koos ik vooreerst de waterstof in statu nascenti, verkregen uit natriumamalgaam en water. Deze methode, door Melsens het eerst in de wetenschap ingevoerd, wordt in den laatsten tijd veel aangewend en schijnt uitstekende uitkomsten te leveren. De verschillende wijzen, die ik voor de bereiding van het amalgaam vond opgegeven nagaande, maakte ik eene combinatie van diegenen, welke mij het meest geschikt voorkwamen en bereidde het als volgt: een saniteitsmortier, bedekt met een deksel van bordpapier, die in het midden eene opening had, juist groot genoeg om aan den stamper doorgang te verleenen, werd op een zandbad tot ± 100° C verwarmd en hierin eene vooraf afgewogene hoeveelheid kwik gegoten; hierop werden stukjes natrium ter grootte van eene erwt met blinkende metaaloppervlakte snel afgewogen, ter verwijdering van de aanhangende petroleum goed afgedroogd en een voor een bij de kwik gevoegd, terwijl ik voortdurend het mengsel omroerde, en telkens voor de toevoeging van natrium, de reactie, die met een soort van ontploffing gepaard gaat, afwachtte. Deze bereiding kan een vrij goed product leveren, maar eischt wegens het spatten en de ontwikkeling van kwikdampen eenige voorzichtigheid; zij moet dus liefst onder een goed trekkenden schoorsteen geschieden. Meer dan één of anderhalf procent natrium voegde ik niet toe, daar anders het amalgaam te dik wordt. 1)

Dit amalgaam bezigde ik aldus: het in alkohol oplosbare gedeelte

1) Eenig natriumoxyd werd steeds gevormd, en om dit te vermijden, beproefde ik de bereiding in een kolf, waardoor ik een sterken stroom droog koolzuurgas voerde. De ontploffing had toch plaats en, naar het mij voorkwam, werd er eenig koolzuur tot kool gereduceerd; daar de ontploffing in een kolf gevaarlijker is, dan in een mortier, bleef ik den boven beschreven weg volgen.

der dammarhars werd met water gewreven en geslibd, zoodat het in buitengewoon fijnen vorm onder het water verdeeld was; hierin werd het amalgaam gebracht. Onderscheidene proeven, genomen bij verschillende temperaturen, 12°, 40° en 100° C, leverden geene resultaten; er vormden zich slechts natriumverbindingen van de hars en de waterstof ontweek. Ik beproefde toen, door de drukking te verhoogen, de inwerking te verkrijgen doch te vergeefs.

Vermoedende dat het ontstaande natriumoxyd hinderlijk kon zijn, voegde ik vooraf zooveel zwavelzuur of phosphorzuur toe, als juist noodig was om zich hiermede te verbinden, hetgeen vooraf door proefneming was bepaald, doch ook dit baatte niet.

Nog kon het daaraan liggen, dat de verdeeling niet fijn genoeg was; ik verhielp dit door eene alkoholische of benzolische oplossing met water te schudden, waardoor de hars uiterst fijn hieronder verdeeld werd en herhaalde de proeven onder verschillende omstandigheden, maar hoe ik deze ook afwisselde, zij bleven steeds zonder het gewenschte gevolg.

Ook de waterstof, die bij andere chemische processen ontstaat b.v. bij behandeling van zink met chloorwaterstofzuur, betoonde zich niet werkzamer.

Ik trachtte vervolgens de reductie langs een anderen weg te verkrijgen, namelijk door natrium zelf. De hars werd in benzol opgelost en met het metaal, nu eens in een gesloten toestel, dan weder in een gewone retort met ontvanger, gedurende twaalf uren op een waterbad, verhit. Eenige inwerking had plaats gevonden, althans er was een geel bezinksel ontstaan, de vloeistof was hoog geel geworden en een weinig van het metaal was verdwenen. Door distillatie van de heldere vloeistof kwam niets dan benzol over; hetgeen bij deze bewerking terug bleef, werd in water gebracht, waarin het zich onmiddelijk verdeelde tot eene sterk opaliseerende vloeistof, waaruit zich, zelfs na eenige maanden gestaan te hebben, niets afscheidde. Door toevoeging van zwavelzuur werd er eene vlokkige stof uit afgescheiden, die zoowel in alkaliën,als in water oplosbaar was, zoodat zij niet voldoende kon worden afgewasschen zonder geheel verloren te gaan. Deze zelfstandigheid scheen uiterst

gemakkelijk oxydeerbaar te zijn, zoodat kaliumpermanganaat er onmiddelijk door ontleed werd; van hier wellicht, dat de elementairanalyses geene overeenkomstige resultaten opleverden; zooveel echter werd door deze bewezen, dat de stof zuurstof bevatte en zelfs meer dan de oorspronkelijke hars, en zij bij gevolg geen koolwaterstof was.

Het niet gelukken dezer proeven aanvankelijk hieraan toeschrijvende, dat de gewenschte inwerking eerst plaats zoude hebben, bij eene temperatuur hooger dan het kookpunt van de benzol, bereidde ik door distillatie van petroleum over natrium een mengsel van koolwaterstoffen met een hooger kookpunt; later bezigde ik ook nog xylol. De inwerking was hier nu wel eenigszins anders, in zooverre er twee natriumverbindingen verkregen werden: de eene, die in aether oploste, vertoonde sporen van kristallisatie, maar kon niet voldoende zuiver verkregen worden, om er verdere analyses van te maken. Een koolwaterstof evenwel werd niet gevormd.

---

## § 4. Substitutie.

Daar deze resultaten niet bevredigend waren, besloot ik te trachten substitutieproducten te verkrijgen en mij zoodoende eenig licht te verschaffen. Hierom beproefde ik, op verschillende wijzen, de inwerking van chloor, chloorwaterstof, chloorphosphorus, bromium en jodium, zwavelzuur en salpeterzuur, met het voornemen, daarna de verkregen resultaten te vergelijken met die, welke andere bekende klassen van lichamen onder deze omstandigheden leveren, en zoo de plaats der hars te vinden, welke dan nog door nadere proeven kon bevestigd worden.

A.α Ik verdeelde hars onder water en voerde hierdoor, gedurende drie uren, een stroom gewasschen chloorgas; vervolgens werd het mengsel in eene goed sluitende flesch, gedurende acht dagen op eene donkere koele plaats, weggezet; het chloor was nu bijna geheel verdwenen, er was chloorwaterstof gevormd; bij het filtreeren en

uitwasschen bleek het, dat de hars, die hardnekkig het chloorwaterstof ingesloten hield, in water oplosbaar was geworden; zij werd nu door droging bij zachte warmte van het aanhangend chloorwaterstof bevrijd, en bleek bij smelting met kaliumhydroxyl geen chloor te bevatten; substitutie had dus niet plaats gehad: vermoedelijk had het chloor in tegenwoordigheid van water enkel oxydeerend gewerkt, of was het ontstane substituut door water ontleed. Het product was bijna geheel in alkohol oplosbaar geworden. Eene andere proef op het in alkohol oplosbare gedeelte der hars gaf evenmin het verlangde product.

*β.* Ik vermengde de hars met fijn gewreven bruinsteen, voegde daarop chloorwaterstofzuur toe en verwarmde gedurende een paar dagen dit mengsel zacht in een retort, totdat geen chloor meer ontwikkeld werd. Nu werd het op een filtrum gebracht en uitgewasschen, 1) totdat het waschwater niet meer opaliseerde bij toevoeging van salpeterzuurzilver. Vervolgens werd de massa, die nog te veel toegevoegd bruinsteen bevatte, gedroogd en met aether behandeld; deze loste er eene amorphe bruinroode stof uit op; de aether werd verdampt en het hiervan overblijvende met alkohol gekookt; het loste geheel op, maar bij bekoeling scheidde zich eene lichter gekleurde stof af. De alkoholische oplossing, die niet merkbaar zuur reageerde, werd verdampt: hetgeen hierbij terugbleef, eene bruinroode amorphe massa, die bij de minste wrijving sterk electrisch werd en dus tot veel verlies aanleiding gaf, werd onderzocht op het chloorgehalte door gloeien met kalk in eene buis, oplossen in salpeterzuur en praecipiteeren met salpeterzuurzilver. Het bewees gemiddeld een chloorgehalte van 10,2192 %. De elementairanalyse, door verbranding met chroomzuur lood, leverde C 70,924, H 9,262 %. Neemt men voor deze stof de formule $C_{20} H_{31} Cl O_2$, dan is het verschil tusschen de berekende en de gevonden procentische samenstelling niet buitengewoon groot.

---

1) Hierbij ging eene organische stof verloren, die echter geen gechloord product was; ook in het distillaat bevond zich een spoor van eene organische stof.

$C_{20} H_{31} Cl O_2$

| berekend. | | gevonden. |
|---|---|---|
| 70,9094 | C | 70,924 |
| 9,1591 | H | 9,262 |
| 10,4768 | Cl | 10,2192 |
| 9,4545 | O | 9,5948 |

Deze stof stond bij verwarming met alkaliën aan dezen het chloor niet af en liet bij eene langdurige behandeling met natriumamalgaam en water, het chloor niet vervangen door waterstof.

Bij de smelting met kaliumhydroxyl werd waterstof ontwikkeld.

B. Door distillatie van het in alkohol oplosbare gedeelte der hars met geconcentreerd chloorwaterstofzuur ging met het distillaat eene violette, olieachtige stof over, die in het distillaat met roode kleur oplosbaar scheen te zijn, welke kleur langzamerhand in eene bruine veranderde, waarschijnlijk door den invloed der lucht. Deze gekleurde stof was in benzol en aether met donkerroode kleur oplosbaar, maar werd door water onmiddelijk kleurloos, zoodat zij, langs dien weg, niet van chloorwaterstofzuur kon worden bevrijd; ook door schudden met kali ging de kleur verloren en kon door toevoeging van een zuur niet weder te voorschijn geroepen worden; hetzelfde had plaats bij de behandeling met baryt.

De hars, die na deze distillatie terug bleef, kon, bij verdere behandeling met chloorwaterstofzuur, niet meer van dit violette product leveren. Het schijnt dus, dat deze violette stof ontstaat uit een gedeelte der hars, dat slechts in geringe hoeveelheid voorhanden is en wel, zoo als ik vermoed, uit het vluchtige gedeelte; want de stof, die in alkohol niet oplost, levert er niets van. Hetgeen bij de distillatie met smeltend kaliumhydroxyl verkregen was, deed het zeer sterk. De bruine kleur, die het violette product door de lucht aannam, geleek op die, welke de terugblijvende hars had verkregen; deze bewees wel een chloorgehalte, maar de uitkomsten weken te veel uiteen, al naar dat de behandeling langer of korter geduurd had, zoodat hier niets uit op te maken was.

Door een benzolische oplossing der hars met chloorwaterstofzuur te schudden, ontstond aanvankelijk evenzeer de violette stof, maar verdween later.

Verder leidde ik door een alkoholische oplossing van de hars droog chloorwaterstofgas; de vloeistof, die afgekoeld werd, omdat er verhitting plaats vond, werd donker violet en er ontstond een bruin praecipitaat. Nadat het een dag gestaan had, werd het gefiltreerd en het filtraat gedistilleerd; het residu dezer distillatie was violet, maar werd weldra bruin. Het loste niet geheel op in benzol, maar liet eene lichtgeel gekleurde stof achter, die met Fehling's proefvocht gekookt werd, maar geene reductie te weeg bracht. Van het in benzol oplosbare gedeelte werden chloorbepalingen gemaakt, op de reeds aangegeven wijze: deze gaven gemiddeld 5,041 % chloor; dit, in verband met de elementairanalyses, gaf aanleiding tot de empirische formule $C_{36} H_{61} Cl O_4$; het berekende wijkt wel eenigszins van het gevondene af, voornamelijk wat het chloorgehalte betreft.

| berekend. | | gevonden. |
|---|---|---|
| 72,911 | C | 72,654 |
| 10,295 | H | 10,256 |
| 5,991 | Cl | 5,327 |
| 10,802 | O | 11,763. |

Deze stof reageerde niet zuur, door koken met alkaliën nam zij geen kalium op en stond geen chloor af.

C. De inwerking van chloorphosphorus, die op verschillende wijzen werd nagegaan, kwam gedeeltelijk overeen met die van chloorwaterstofzuur. Zoowel bij vermenging der beide zelfstandigheden met of zonder verwarming, als, hetgeen veel beter gaat, door beiden in benzol opgelost op elkaâr te laten inwerken; bij de gewone temperatuur, zoowel als door distillatie bij zachte warmte, ontstaat de violette stof met dezelfde eigenschappen. Zij wordt hier waarschijnlijk gevormd door het tevens ontstaande chloorwaterstofzuur. 1) Ook uit het in alkohol onoplosbare gedeelte ontstaat zij langs dezen weg.

1) Eigenaardig is het dat reeds meer violette stoffen, die hiermede in ver-

Hetgeen in de retort na het afdistilleeren van de benzol terug bleef, vormde eene donkerviolette, bijna zwarte zelfstandigheid. Deze werd door toevoeging van water licht bruingeel, terwijl zij sterk opzwol; een zuur is er niet gevormd; althans met ammonia en met kalkwater behandeld, werd de alkalische reactie hiervan niet opgeheven. Tevens werd er een gechloord product gevormd, dat na verschillende bereidingen een verschillend chloorgehalte leverde, 't welk niet constant werd; wellicht omdat ik het atoomgewicht van de stof niet wetende 1) de juiste evenredigheid niet heb getroffen Ook vond ik er eene phosphorzure verbinding van de hars in, die evenwel niet in analyseerbaren vorm gebracht kon worden, daar zij zich bij verwarming met water scheen te ontleden. In deze verbinding vervult ongetwijfeld de hars de rol van base, want het product was neutraal en hief de alkalische reactie van kalkwater niet, dan na verwarming, op. Het phosphorzuur werd aangewezen door smelting met zuiver kaliumhydroxyl, oplossing in chloorwaterstofzuur en toevoeging van molybdaenzuurammonium; of door ammonia en eene magnesiumverbinding.

D. De inwerking van vrij jodium is niet zeer krachtig, zelfs niet bij verwarming. Beter gelukt het als men de hars oplost in zwavelkoolstof en hierbij jodium voegt. Uit het in alkohol oplosbare gedeelte der hars worden dan twee stoffen gevormd, waarvan de eene in zwavelkoolstof oplosbaar, de andere hierin onoplosbaar is. Het smeltpunt dezer stoffen is aanmerkelijk hooger dan dat van de oorspronkelijke hars; bij de smelting met kaliumhydroxyl werd waterstof ontwikkeld.

---

band schijnen te staan, ontdekt zijn b.v. bij de behandeling van chinovazuur met chloorphosphorus; ook bij de behandeling van eucalyptol $C_{12}H_{20}O$ door Cloëz met droog chloorwaterstofgas ontstond eene violette vloeistof, die later bruin werd; hij beschouwt dit eucalyptol als een homoloog van kamfer. Het zoude hier best gevormd kunnen worden, daar de formule voor de hars mij bleek $C_{36}H_{60}O_3$ dus $3\,C_{12}H_{20}O$ te zijn.

1) Ik nam nu eens het atoomgewicht, zooals ik het zelf had gevonden, dan weder zooals Dulk het had opgegeven, maar kon mijn doel niet bereiken.

Veel krachtiger is de inwerking van bromium; dit geeft, met de hars in aanraking gebracht, eene soort van ontploffing. Ik gebruikte dus eene oplossing in zwavelkoolstof, nu eens van de geheele hars, dan weder van het in alkohol oplosbare of van het daarin onoplosbare gedeelte. De inwerking heeft plaats onder sterke temperatuursverhooging en ontwikkeling van een stroom broomwaterstof. Gebruikt men de geheele hars, dan wordt er zeer spoedig eene fuchsinroode stof gevormd, die zich als olieachtige droppels afzet en later donkergroen wordt. Veel wordt er evenwel niet van gevormd, minder als men het in alkohol oplosbare gedeelte gebruikt, in 't geheel niet als men het hierin onoplosbare gedeelte neemt. Deze stof is in zwavelkoolstof en aether onoplosbaar, oplosbaar in alkohol; deze oplossing reageerde zuur (wellicht van broomwaterstof); met kali en met baryt vormde zij eene kleurlooze verbinding, die in water oplosbaar was; uit deze laatste kon zij door toevoeging van chloorwaterstofzuur weder worden afgescheiden, althans de vloeistof nam die kleur aan. Na verwarming evenwel van de stof met barytwater, kon zij later niet weer teruggekregen worden en was dus ontleed.

De bromeering van de hars werd doorgezet, tot er geen ontwikkeling van broomwaterstof meer plaats vond, en het vocht bij verdamping bromiumdampen uitstootte; nu werd het op een waterbad verdampt en nog gedurende eenigen tijd verwarmd, waarna een donkerbruine stof terugbleef, die in water, alkaliën, aether en alkohol onoplosbaar was. Hiervan werd het bromiumgehalte bepaald door verbranding met kalk in eene buis enz., evenals voor het chloor reeds beschreven is, dit leverde 48,66 °/₀ bromium. De elementairanalyse leverde C35,89, H4,14, O11,31; neemt men als formule $C_{20}\ H_{28}\ Br_4\ O_4$ dan wijken de uitkomsten wel eenigszins van de berekening af, doch niet zooveel, of zij geven althans eenige waarschijnlijkheid voor de opgegeven empirische formule.

| berekend. | | gevonden. |
|---|---|---|
| 36,80 | C | 35,89 |
| 4,28 | H | 4,14 |
| 49,07 | Br | 48,66 |
| 9,85 | O | 11,31. |

Met kaliumhydroxyl gesmolten, werd er, even als bij het gechloorde product, waterstof ontwikkeld. Eene proef met natriumamalgaam en water, in de hoop het bromium weder door waterstof te kunnen vervangen, bleef even als bij het gechloorde product vruchteloos; de stof werd in 't geheel niet veranderd; wellicht is de onoplosbaarheid in water en in natron hier de oorzaak van.

Opmerkelijk was bij de bromeering van de hars de groote hoeveelheid broomwaterstof, die gevormd werd, als ook de vorming van een weinig water, dat zóóveel van dit broomwaterstofzuur opnam, dat het een spec. gew. kreeg, hooger dan dat van de harsoplossing in zwavelkoolstof, en dus in den toestel zich hieronder verzamelde 1).

E. Bij de vermenging van de hars met zwavelzuur had warmteontwikkeling plaats, onder oplossing en donkerroodkleuring. Ik vermoedde, dat hier eene wateronttrekking plaats had gegrepen, waarschijnlijk met gelijktijdige vorming van polymeren 2). Als men de warmteontwikkeling niet tegengaat, heeft er sterke ontwikkeling van zwaveligzuur plaats. Nadat het zuur eenige dagen in eene geslotene flesch bij de gewone temperatuur had ingewerkt, goot ik de massa in water uit; zij was nu eene zwartgroene stof, die na fijn gewreven en eenigszins uitgewasschen te zijn, (hetgeen bezwaarlijk was, daar zij niet onoplosbaar was in water,) gedroogd werd en een groenachtig geel poeder vormde, dat in kleur, reuk en smaak veel op podophyllinum (eene hars uit Podophyllum peltatum) geleek. Dit poeder bevatte zwavelzuur, zooals door verhitting met salpeterzuur en kaliumhydroxyl bewezen werd. Het was voor het grootste gedeelte in alkohol, aether en benzol met donkerroode kleur oplosbaar; na verdamping bleef het als een donkerzwart groene vernisachtige

1) Ik geef dit hier op, omdat bij de inwerking van bromium op naphtaline ook veel broomwaterstof gevormd wordt, zooals Laurent heeft opgemerkt.

2) Om hieromtrent eenige opheldering te krijgen, verwarmde ik de hars met eene geconcentreerde chloorzinkoplossing, die ook donkerrood gekleurd werd, terwijl de hars donkerbruin en haar smeltpunt steeds hooger werd. Door vermenging met water sloeg de hars weder wit neêr en gedroeg zich nu tegenover oplosmiddelen als de oorspronkelijke.

massa terug, die echter gedurende deze behandeling scheen te veranderen, zooals bij een volgend oplossen bleek. De alkoholische en de aetherische oplossingen werden met koolzuurkalium (door gloeiing uit bicarbonaat verkregen) gekookt; er vormden zich wel kaliumverbindingen, maar die dikwijls in gehalte verschilden en geen onderling verband aantoonden. Hetzelfde was het geval met de elementairanalyses; ook deze voerden tot geene behoorlijke formule en stemden ook niet onderling overeen, hoewel de stof nu eens door oplossing in alkohol en verdamping, dan weder met aether verkregen was, en telkens, vóór de analyse, gedurende eenige uren op een waterbad gedroogd, en tusschenbeiden fijn gewreven werd. 1) In het water, waarin ik de massa had uitgegoten, was, behalve vrij zwavelzuur, nog eene organische stof opgelost; het werd dus met koolzuurbarium geneutraliseerd, gefiltreerd en de oplossing, in het luchtledige boven zwavelzuur, verdampt. Er bleef eene hygroscopische bariumverbinding terug, die bij verhitting met salpeterzuur en gloeiing zwavelzuurbarium leverde. Dit zout was zeer inconstant, want bij een tweede oplossen in water loste het slechts gedeeltelijk op en was dus ontleed. In alkohol was het ook niet zonder ontleding oplosbaar. Nog trachtte ik, langs een' eenigszins anderen weg, mij deze sulphoverbinding te verschaffen. Ik vermengde het in alkohol oplosbare gedeelte der hars met zwavelzuur, waarbij wel eenige temperatuursverhooging, maar geene zwaveligzuurontwikkeling plaats vond; na eenigen tijd werd de massa met droog koolzuurbarium in overmaat vermengd. Zij vormde nu een violet poeder, dat gedeeltelijk met alkohol uitgetrokken werd; de alkoholische

---

1) Het is onbegrijpelijk met welke hardnekkigheid deze stoffen in 't algemeen de aether of alkohol ingesloten houden. Meermalen toch kwam het mij voor, dat eene stof, die drie — vier malen zeer fijn gewreven en gedurende twaalf uren op een waterbad verwarmd was, later bij koking met water in een reageerbuisje duidelijk den aetherreuk liet waarnemen; zoodat ik niet zelden gedacht heb of de aether ook chemisch gebonden zoude zijn. Het zelfde heeft echter met benzol en andere oplosmiddelen ook plaats, en dit pleit dus meer voor eene mechanische insluiting. Dat eene dergelijke kleine hoeveelheid een *merkbaren* invloed zoude uitoefenen op de uitkomst der elementairanalyses, meen ik te mogen betwijfelen.

vloeistof liet na verdamping, eene bruine amorphe zelfstandigheid terug, die geen spoor zwavelzuur bevatte.

Met water uitgetrokken, stond het poeder hieraan eene bariumverbinding af, die een bariumgehalte van 3,987 % bezat. Het barium werd door zwavelzuur verwijderd, het vocht verdampt, het overschot in alkohol of in aether opgelost en deze oplossingen met koolzuurkalium gekookt; hierdoor werden twee kaliumverbindingen verkregen.

De uitkomsten van de elementairanalyses, van de zwavelzuurbepalingen en van de kaliumbepalingen gaven aanleiding tot de volgende empirische formules:


$C_{108}H_{174}SO_8$ . $C_{108}H_{172}K_2SO_8$ . $C_{108}H_{174}SO_8 + C_{108}H_{173}KSO_8$ .

De uitkomsten stemmen tamelijk wel met de berekeningen overeen.

| $C_{108}H_{174}SO_8$ | | | $C_{108}H_{172}K_2SO_8$ | | | $C_{216}H_{347}KS_2O_{16}$ | | | $C_{216}H_{346}BaS_2O_{16}$ | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| berekend. | | gevonden. | berekend. | | gevonden. | berekend. | | gevonden. | berekend. | | gevonden. |
| 79,509 | C | 78,729 | 4,585 | K | 4,490 | 1,186 | K | 1,069 | 4,035 | Ba | 3,987 |
| 10,674 | H | 10,989 | | | | | | | | | |
| 1,963 | S | 1,825 | | | | | | | | | |
| 7,854 | O | 8,457 | | | | | | | | | |

F. Daar de inwerking van salpeterzuur, bij de gewone temperatuur, niet merkbaar was, verwarmde ik zachtjes op een zandbad, totdat ik aan het ontwikkelen van roode dampen inwerking bespeurde. Dit hield ik onder cohobeering van het distillaat eenige dagen vol, tot dat de hars, die oranjekleurig was geworden, in kali oplosbaar was. Ik filtreerde af; het filtraat werd uitgedampt, maar ging door een ongeluk verloren. Hetgeen op het filtrum was teruggebleven werd eenige keeren met heet water uitgewasschen en daarna gedroógd. Het was meer oplosbaar in kokend water dan in koud, zoodat zich bij bekoeling een gedeelte als een heldergeel poeder afscheidde. Het was moeielijk in aether, gemakkelijk in alkohol oplosbaar. Deze oplossingen reageerden sterk zuur en smaakten zeer bitter, even als de kalium- natrium- en ammoniumverbinding, die donkerrood van kleur zijn en geen kristallen leveren. De waterige oplossing gaf geen praecipitaat met salpeterzuurzilver, wel met azijnzuurlood.

De kaliumverbinding leverde steenroode praecipitaten met salpe-

terzuurzilver, ijzerchlorid, chloorcalcium, chloorbarium en na langen tijd ook met kwikchlorid; al deze praecipitaten zijn geleiachtig en lossen in veel water op, waaruit zij door verdamping als bruinroode amorphe massa's verkregen kunnen worden. Met zwavelzuurkoper ontstond een groen praecipitaat, met salpeterzuurkwik een groenachtig grijs; wellicht vindt hierbij reductie plaats. Noch de nitroverbinding zelf, noch hare verbindingen met metalen, ontploffen bij verhitting. Met natronkalk verhit ontstonden er alkalisch reageerende dampen. Met kaliumhydroxyl gedistilleerd en het distillaat met aether geschud, werd er door de aether bij verdamping niets achtergelaten.

De kaliumverbinding werd met verdund zwavelzuur ontleed, het afgescheiden zuur tweemaal afgewasschen, vervolgens gedroogd en met alkohol uitgetrokken; er bleef nog eenig zwavelzuurkalium terug. De roode alkoholische oplossing leverde bij verdamping eene roode amorphe stof, die bij verbranding niets terugliet en dus de zuivere nitroverbinding was. Hiervan werden elementairanalyses gemaakt, die gemiddeld voor de procentische samenstelling gaven C60,332, H8,392; voor het stikstofgehalte, hetgeen als stikstofgas werd bepaald 6,9, zoodat als men voor de empirische formule neemt $C_{10} H_{15} NO_3$, het verkregene niet veel van het berekende afwijkt.

| berekend. | | gevonden. |
|---|---|---|
| 60,914 | C | 60,332 |
| 7,614 | H | 8,392 |
| 7,106 | N | 6,900 |
| 24,366 | O | 24,376. |

De kalium-natrium-, zilver- en loodverbindingen leverden, bij het onderzoek naar hun metaalgehalte, de volgende uitkomsten.

| $C_{10} H_{14} Ka NO_2 O$, | | | $C_{40} H_{57} Na_3 4(NO_2)O_4$ | | |
|---|---|---|---|---|---|
| berekend. | | gevonden. | berekend. | | gevonden. |
| 16,638 | Ka | 16,325 | 8,079 | Na | 7,72 |
| $C_{10} H_{14} Na NO_2 O$ | | | $C_{10} H_{14} Ag NO_2 O$ | | |
| berekend. | | gevonden. | berekend. | | gevonden. |
| 10,502 | Na | 10,381 | 35,519 | Ag | 35.386 |

| | |
|---|---|
| $C_{20} H_{29} Ag\, 2(NO_2)O_2$ | $C_{40} H_{54} Pb_3\, 4(NO_2)O^4$ |
| berekend. gevonden. | berekend. gevonden. |
| 21,552 Ag 21,245 | 44,262 Pb 44,034 |
| | vermoedelijk een mengsel van de beide volgenden : |

| | |
|---|---|
| $C_{20} H_{28} Pb\, 2(NO_2)O_2$ | $C_{20} H_{26} Pb_2\, 2(NO_2)O_2$ |
| berekend. gevonden | berekend. gevonden. |
| 34,557 Pb 34,531 | 51,492 Pb 51,812. |

De nitroverbinding zelve kon, noch door waterstof in statu nascenti, uit natriumamalgaam en water verkregen, noch door tinoxydul-natron, noch door zwavelwaterstof of zwavelammonium, noch door kaliumhydroxyl en druivensuiker, noch door zink en natronloog, noch door zwavelzuurijzer en kaliloog, het nitril of de zuurstof tegen waterstof verwisselen; zoodat ik zoowel hierdoor, als door de niet ontplofbaarheid er aan twijfelde of dit wel eene nitroverbinding was; het kon b.v. eene nitrosoverbinding zijn, te meer daar ik in verschillende leerboeken opgegeven vond, dat de verbindingen waarin men de groep NO kan aannemen, sterk gekleurd zijn. Ik beproefde hierom de inwerking van bromium, in de hoop, evenals b.v. bij nitrosobarbiturzuur plaats heeft, het NO door Br te kunnen vervangen; doch ook dit had het gewenschte gevolg niet.

---

### § 5. *Vergelijking met bekende klassen van verbindingen.*

Nadat alzoo eenige substitutieproducten verkregen waren, volgden nog enkele proeven met het doel om te bepalen, tot welke klasse van organische verbindingen het zuurstofbevattende gedeelte der hars zou kunnen behooren. Voorloopig had ik hiervoor de empirische formule $C_{36} H_{60} O_3$ aangenomen.

Dat het geen anhydrid is, zooals door Dulk is opgegeven,

meende ik daaruit te mogen opmaken, dat de hars, na langdurige verwarming en koking met water, niet in gewicht had toegenomen; zelfs meende ik op grond van de verbindingen, die ik verkregen had met kalium, koper en lood, waaraan ik de empirische formules $C_{36} H_{59} KO_3$, $C_{36} H_{58} Cu O_3$, $C_{36} H_{58} Pb O_3$ had toegekend, te mogen betwijfelen of het wel een zuur is; want volgens het zuurstofgehalte n.l. 3 atomen kan het slechts een éénbasisch zuur zijn, daar het niet meer dan éénmaal de groep CO. OH kan bevatten, en in dit geval kunnen geene verbindingen van de gevonden samenstelling met bivalente metalen bestaan, daar deze metalen zich slechts òf met één molecuul van een tweebasisch, òf met twee moleculen van een éénbasisch zuur kunnen verbinden. Het kon echter zijn, dat het derde zuurstofatoom als in de aldehyden gebonden voorkomt en men zich de hars dus ontstaan zou kunnen denken uit een tweeatomig aldehyd, waarin een der groepen C H O door oxydatie in C O. O H is overgegaan, terwijl het overgeblevene C H O, onder den invloed van het geoxydeerde, de eigenschap zou kunnen verkregen hebben, om de waterstof tegen een metaal te kunnen ruilen; en dan lag het vermoeden voor de hand, dat in de hars nog wel iets van het aldehyd, waaruit zij gevormd was, voorhanden zou kunnen zijn; dit vermoeden werd ondersteund, 1e door de eigenschap der hars om zich gemakkelijk te oxydeeren, zelfs door de zuurstof der lucht; 2e door de uitkomst van de oxydatie met alkoholische kalioplossing; 3e door de gemakkelijkheid waarmede zij in polymeren overgaat en 4e door de vorming eener verbinding met azijnzuur, welke vier eigenschappen ook aan vele aldehyden toekomen; ook is het eene eigenschap van vele aldehyden de zuurstof der lucht in ozon (?) om te zetten, waarmede zij zich dan later verbinden, en Schönbein geeft op ozon in de dammarhars te hebben aangetoond; voegt men nu nog hierbij de waarneming van Hlasiwetz, dat sommige aldehyden in harsachtige inconstante stoffen kunnen overgaan, die zich tegenover smeltend kaliumhydroxyl evenals de terpeenharsen gedragen en eindelijk dat er uit de aetherische oliën, die naar mijne meening met de balsems en harsen chemisch overeenkomstige mengsels zijn, ver-

schillende aldehyden (ketonen) zijn afgezonderd, dan is het licht te begrijpen, dat ik nog eenige proeven nam, om zekerheid te verkrijgen omtrent de aan- of afwezigheid van een aldehyd (keton of pinakon) in de dammarhars. Een paar hoofdeigenschappen van alle aldehyden (ketonen) zijn die, van gekristalliseerde in water oplosbare verbindingen te geven met de alkalibisulfiten en met ammonia. Hierom bracht ik fijngewreven hars in eene verzadigde waterige oplossing van natriumbisulfit, maar er werd geene verbinding met de hars gevormd; evenmin toen ik eene alkoholische of aetherische harsoplossing met de waterige van het bisulfit schudde. Vervolgens leidde ik in eene aetherische harsoplossing, die goed afgekoeld werd, droog ammoniagas; er ontstond een geleiachtig bezinksel, dat in alkohol oplosbaar was. Dit bezinksel werd in weinig alkohol opgelost en weder, door toevoeging van aether, uit die oplossing neergeslagen, vervolgens gedroogd, nu eens boven zwavelzuur in het luchtledige, dan weder op een waterbad, maar verloor hierbij geheel de ammonia, zoodat er eene stikstofvrije verbinding overbleef, welke blijkens de elementairanalyses eene samenstelling had, die niet veel verschilt van $C_{36} H_{68} O_4$.

| berekend. | | gevonden. |
|---|---|---|
| 76,595 | C | 76,197 |
| 12,056 | H | 12,202 |
| 11,349 | O | 11,601. |

Nog voerde ik, onder] afkoeling, droog ammoniagas door eene alkoholische harsoplossing, totdat zij er mede verzadigd was en vervolgens zwaveligzuur in overmaat; er ontstond een geleiachtig praecipitaat, dat niet in water oploste, maar er door ontleed werd en wel zóó, dat het witte poeder 't welk zich afscheidde, na oplossing in alkohol, geen spoor van eene zwavelverbinding bevatte. Brengen wij nu deze uitkomsten in verband met eenige reeds vroeger verkregene, n.l. dat bij behandeling met smeltend kaliumhydroxyl geen waterstof ontwikkeld werd; dat waterstof in statu nascenti, uit natriumamalgaam en water verkregen, niet gebonden

werd; dat bij de inwerking van phosphorpentachlorid geen gechloorde koolwaterstof ontstaan was; dat zwavelwaterstof zonder inwerking bleef op de hars; dat bij de verwarming van eene benzolische harsoplossing met natrium geen waterstof ontwikkeld werd, 't welk alles had moeten gebeuren zoo er een aldehyd in de hars aanwezig was, dan meen ik gerust tot de afwezigheid van de hier behandelde klasse van verbindingen te mogen besluiten.

Tot de afwezigheid van lichamen uit de klasse der alkoholen, hetgeen volgens de formule niet onmogelijk zou kunnen zijn (het zou b.v. een gecondenseerde dihydrische alkohol (glycol) of een trihydische (glycerin) hebben kunnen wezen) besloot ik voornamelijk uit de verbindingen met koper en lood, die zij door dubbele ontleding met azijnzuurkoper en lood vormde, eene eigenschap, die niet aan echte alkoholen toekomt. Een paar eigenschappen heeft de hars evenwel met de genoemde groepen van alkoholen gemeen. De trihydrische n.l. voor zoover zij bekend zijn (hetgeen nog zeer weinig is) schijnen met basen verbindingen te kunnen vormen, die zeer inconstant zijn; zoodat Naquet ze niet eens als ware atomistische verbindingen beschouwd wil hebben, maar ze vergelijkt bij de verbindingen met kristalwater; dit herinnert aan de meening van Bilz omtrent de kaliumverbindingen der dammarhars; zij vereenigen zich verder met zuren tot lichamen, waarin meerdere moleculen gecondenseerd zijn, en die zure eigenschappen bezitten; door wateronttrekkende middelen wordt hun wel water ontnomen, maar niet zóóveel dat er een koolwaterstof gevormd wordt. Maar tegenover deze, eenigszins met die van sommige alkoholen evereenkomende, eigenschappen der hars zijn andere meer afdoende te stellen, b.v. 1e dat bij de behandeling met oxydatiemiddelen geen waterstof uittreedt, ter vorming van een aldehyd, noch geruild wordt tegen zuurstof, ter vorming van een zuur, 2e dat bij de behandeling met smeltend kaliumhydroxyl geen waterstof ontweek, 3e dat bij de behandeling met waterstof in statu nascenti geen waterstof gebonden werd, en eindelijk 4e dat bij de behandeling met zuren geen neutrale samengestelde aethers gevormd werden, welke eigenschappen, althans de eerste, de hars

zoude moeten hebben, om den naam van alkohol te verdienen. Ik had derhalve geene aanleiding meerdere proeven te nemen.

De meening van Dulk, dat de hars beschouwd moet worden als een organisch zout, bracht mij op de gedachte, dat hier wellicht een samengestelde aether voorhanden kon zijn, te meer daar deze klasse van verbindingen in harsen, b.v. die van Ficus rubiginosa, waarin de azijnzure aether van den sicocerylalkohol voorkomt, zoowel als in aetherische oliën wordt aangetroffen. De behandeling evenwel met alkolische kaliloog en met waterige kalioplossing konden mij, wellicht door de gemakkelijke oxydeerbaarheid der ontstane verbindingen, geene opheldering hieromtrent verschaffen.

Nog wil ik hier vermelden, dat het verband waarin, zoo als ik straks zal aantoonen, de harsen schijnen te staan tot benzol en naphtaline, alsmede het herhaald optreden van gekleurde verbindingen b.v. met zwavelzuur, met salpeterzuur, met chloorwaterstofzuur, met chloorphosphorus, bromium en jodium, mij de aanwezigheid van een chinon*achtig* lichaam vermoeden deed; dit gaf aanleiding de producten, die bij de inwerking der genoemde stoffen ontstonden met smeltend kaliumhydroxyl te behandelen, vervolgens op te lossen en met een zuur te neutraliseeren; dan evenwel ontstonden geen kleurstoffen, en hieruit meen ik te kunnen besluiten, dat de zuurstof in de hars niet gebonden is zoo als in de chinonen waarin, gelijk bekend is, twee waterstofatomen, van de koolwaterstof waarvan zij afstammen, door twee, met elkander door *één* affiniteitseenheid verbonden, zuurstofatomen, vervangen zijn.

Vergelijkt men echter de eigenschappen van het zuurstofbevattende gedeelte der dammarhars met die der phenolen, dan blijkt een grootere overeenstemming, dan met de reeds genoemde klassen van verbindingen; waarbij nog komt, dat de phenolen door oxydatie in harsachtige stoffen overgaan en in sommige natuurlijke aetherische oliën phenolen zijn aangetroffen b.v. thymol $C_{10} H_{14} O$ in thymolie, monardaolie en olie van Psychotis ajowan; terwijl ook de uitkomsten van de onderzoekingen van Hlasiwetz op de gomharsen mij vermoeden deden, dat hij phenolachtige lichamen onder handen heeft gehad.

De hars heeft namelijk gedeeltelijk alkoholische, gedeeltelijk zure eigenschappen, evenals de phenolen. De verbindingen, die zij bij de behandeling met alkaliën vormt, zijn onbestendig en worden door water ontleed; zij kan, evenals de phenolen, met zuren b.v. azijnzuur, zwavelzuur, phosphorzuur, verbindingen vormen, die in zoo verre het phenolkarakter bewaren, dat zij nog waterstof bevatten, die door metalen vervangen kan worden; bij de behandeling met phosphorpentachlorid leverde zij eene verbinding met phosphorzuur, evenals voor de phenolen wordt opgegeven, en eindelijk verliest de hars, bij de oxydatie evenmin als de phenolen, waterstof.

Ten einde nog meer zekerheid te verkrijgen nam ik de volgende proef. Het in alkohol oplosbare gedeelte der hars werd in een kolf, onder een sterken stroom droog koolzuurgas gesmolten en vervolgens natrium bij kleine hoeveelheden toegevoegd; wel verdeelde zich dit bij het omroeren, onder de hars, maar of er gasontwikkeling (waterstof) plaats had, heb ik door het schuimen van de gesmolten hars niet kunnen uitmaken. Het product werd vervolgens met alkohol en aether behandeld, waarbij de overmaat van natrium zich oxydeerde, en natriumverbindingen ontstonden, die in deze beide oplosmiddelen moeielijk of niet oplosbaar waren. Zij konden echter niet in zulk een vorm worden gebracht, dat de elementairanalyse uitsluitsel geven kon, omtrent het al of niet opnemen van koolzuur onder den invloed van het natrium, zoo als vele phenolen doen. Maar 't zij dat dit gebeurt of niet, het is toch niet voldoende om den phenolachtigen aard van dit harsbestanddeel, waarvoor zoo vele andere feiten, zooals wij gezien hebben, spreken, te verwerpen; want de stof, onlangs door Rhode uit pyroslijmzuur bereid, mist ook deze eigenschap en wordt desniettemin door Limpricht, die haar onder den naam van tetraphenol beschreven heeft, als een phenol beschouwd.

---

## § 6. Opmerkingen omtrent Elemi en Anime.

Beschouwen wij nu nog even de elemi- en animehars. Ik kan hieromtrent kort zijn. Hetgeen ik van deze harsen ter mijner beschikking had, was zeer onzuiver waarom de uitkomsten der elementair-analyses weinig vertrouwen verdienen. Qualitatief gedroegen beiden zich ongeveer als de dammar, met dit onderscheid evenwel, dat zij in een grooter aantal oplosmiddelen geheel oplosbaar zijn en eene scheiding in afzonderlijke bestanddeelen dus nog moeielijker te verkrijgen is; echter vindt men in beiden twee afzonderlijke gedeelten een zuurstofvrij en een zuurstofhoudend. Bij Elemi, waar het zuurstofvrije gedeelte vluchtig en vloeibaar is, is dit gemakkelijk te bewijzen, door de balsem met water te distilleeren, waarbij het terpeen mede overkomt. Hetgeen Stenhouse [en Deville omtrent dit terpeen opgeven en ik bevestigd vond, komt hoofdzakelijk hierop neer: dat kalium of natrium er een tijd lang onveranderd in blijft, waaruit de afwezigheid van zuurstof volgt; dat het met salpeterzuur geel, met zwavelzuur rood en met chloorwaterstofzuur violet wordt (even als een gedeelte der dammarhars), dat het aan de lucht dik en harsachtig wordt enz. Het zuurstof bevattende gedeelte bestaat uit twee deelen, waarvan het eene kristalliseerbaar is, het andere amorph; dit laatste is waarschijnlijk hetzelfde, als gevormd wordt bij de blootstelling van het elemiterpeen aan de lucht. Bij de oxydatie met kaliumpermanganaat vinden dezelfde verschijnsels plaats als bij dammarhars, doch de elemihars oxydeert zich gemakkelijker. De producten werden op op dezelfde wijze als bij het onderzoek op Dammar beschreven is, gescheiden en gezuiverd en leverden bij de elementairanalyse, nagenoeg dezelfde uitkomsten. Zoo gaf het door zwavelzuur gepraecipiteerde uitkomsten, die tot dezelfde formule als bij Dammar leidden, namelijk:


$C_{20} H_{32} O_6$

| berekend. | | gevonden. |
|---|---|---|
| 65,217 | C | 64,416 |
| 8,695 | H | 8,691 |
| 26,088 | O | 26,893. |

Ook de loodverbinding, door basisch azijnzuurlood verkregen, had hier eveneens tot formule $C_6 H_8 Pb O_6$ .

| berekend. | | gevonden. |
|---|---|---|
| 18,799 | C | 18,723 |
| 2,089 | H | 2,549 |
| 54,047 | Pb | 54,406 |
| 25,065 | O | 24,322. |

Het waterig aftreksel, dat ik bij de distillatie der elemihars verkreeg, leverde na verdamping een bruin overschot, dat ook in alkohol oploste, niet geheel droog te verkrijgen was en op geenerlei wijze tot kristallisatie gebracht kon worden. Het reduceerde Fehlings kopervocht bij koking niet, gaf geen verkleuring met azijnzuurijzer, geen praecipitaat met dubbel chroomzuurkalium en was alzoo geen looizuur. Bij verwarming met verdund zwavelzuur werd de heldere oplossing troebel en kreeg het reukloooze vocht een sterken reuk, eerst naar pepermunt- later naar elemi-olie. Er scheidde zich een wit poeder af, dat zich als de elemihars tegenover oplosmiddelen gedroeg.

Na filtratie werd het vocht nog eenigen tijd verwarmd, ten einde de in oplossing geblevene elemi-olie te verwijderen, en daarna met het Fehlingsche kopervocht onderzocht, waarbij eene sterke reductie te weeg gebracht werd; zoodat hier vermoedelijk glucose voorhanden was. Hieruit zou men dus kunnen opmaken, dat door water uit de elemibalsem een glucosid wordt uitgetrokken, 't welk door verwarming met verdund zwavelzuur zich splitsen laat in hars, elemi-olie en glucose. Eenigen steun vindt deze meening daarin, dat deze stof met geconcentreerd zwavelzuur purperviolet wordt, eene eigenschap, die, gelijk bekend is, aan vele glucosiden toekomt.

---

§ 7. Uit mijn onderzoek afgeleide beschouwingen.

Voordat ik tot de beschouwingen, waartoe mijn onderzoek mij geleid heeft, overga, voeg ik hier nog een tabellarisch overzicht bij, waarin de empirische formules der verkregen verbindingen zijn opgegeven; ik heb aan deze stoffen geen namen gegeven, daar ik niet genoeg verkregen heb om te kunnen uitmaken of zij identisch zijn met reeds bekende stoffen, hetgeen volgens de samenstelling en eenige eigenschappen b.v. den reuk bij verbranding, niet onwaarschijnlijk is.

Ik heb hierbij de verbindingen in twee groepen gescheiden, naarmate zij afgeleid kunnen worden van het zuurstofbevattende of van het zuurstofvrije gedeelte der dammarhars, en de formules van dit laatste op 20 atomen koolstof berekend, ten einde het verband beter te doen in het oog vallen, doch ook, op grond van later mee te deelen beschouwingen, éénе verbinding van $C_{10} H_{16}$ afgeleid.

## DAMMAR-HARS.

### ZUURSTOFBEVATTEND GEDEELTE.

| | | |
|---|---|---|
| Door uittrekking met alkohol | $C_{36} H_{60} O_3$ | $C_{36} H_{59} K O_3$<br>$C_{36} H_{58} Cu O_3$<br>$C_{36} H_{58} Pb O_3$ |
| Door behandeling met alkoholische kaliloog | $C_{36} H_{60} O_5$<br>$C_{36} H_{62} O_7$ | $C_{36} H_{58} K_2 O_5$ |
| Door oxydatie met kaliumpermanganaat | $C_{12} H_{20} O_8$<br>$C_6 H_{10} O_6$<br>($C_3 H_6 O_2$)<br>propionzuur | $C_{12} H_{18} Pb O_8$<br>$C_6 H_8 Pb O_6$ |
| Door chloorwaterstof | $C_{36} H_{61} Cl O_4$ | |
| Door sterk zwavelzuur | $C_{108} H_{174} S O_8$ | $C_{108} H_{172} K_2 SO_8$<br>($C_{216} H_{347} KS_2 O_{16}$)<br>($C_{216} H_{346} Ba S_2 O_{16}$) |
| Door ammonia | $C_{36} H_{68} O_4$ | |

ZUURSTOFVRIJ GEDEELTE.

| | | |
|---|---|---|
| Terugblijvende na uittrekking met alkohol. | $C_{20}H_{32}$ | |
| Door oxydatie met kaliumpermanganaat. | $C_{20}H_{32}O_6$ | $C_{20}H_{31}KO_6$ |
| | | $C_{20}H_{30}K_2O_6$ |
| | | $C_{20}H_{31}AgO_6$ |
| | | $C_{20}H_{30}Ag_2O_6$ |
| | $C_{10}H_{16}O_6$ | $C_{10}H_{14}PbO_6$ |
| Door chloor | $C_{20}H_{31}ClO_2$ | |
| Door bromium | $C_{20}H_{28}Br_4O_4$ | |
| Door salpeterzuur | $C_{20}H_{30}\,2(NO_2)O_2$ | $C_{20}H_{29}Ag\,2(NO_2)O_2$ |
| | | $C_{20}H_{28}Ag_2\,2(NO_2)O_2$ |
| | | $C_{20}H_{28}Ka_2\,2(NO_2)O^2$ |
| | | $C_{20}H_{28}Na_2\,2(NO_2)O_2$ |
| | | $C_{20}H_{28}Pb\,2(NO_2)O_2$ |
| | | $C_{20}H_{26}Pb_2\,2(NO_2)O_2$ |
| | | $(C_{40}H_{57}Na_3\,4(NO_2)O_4)$ |
| | | $(C_{40}H_{54}Pb_3\,4(NO_2)O_4)$ |

Vatten wij in 't kort de resultaten van dit onderzoek te samen, dan is hieruit gebleken: 1e dat de dammarhars, even als de zoogenaamde aetherische oliën, bestaat uit een koolwaterstof en uit zuurstofbevattende stoffen, met dit onderscheid, dat hier de koolwaterstof vast is, terwijl zij in andere gevallen vloeibaar is b.v. bij elemi. Beschouwt men de dammarhars als de type der coniferenharsen of balsems, dan laat zich vermoeden, dat het met de overige balsems en harsen uit deze familie evenzoo gesteld zal zijn. Daar elemi althans resultaten leverde, die ongeveer dezelfde waren als bij dammar, zou het niet te gewaagd zijn het vermoeden uit te spreken, dat dit met meerdere, zoo niet met alle terpeenharsen, het geval zal zijn.

2e. Dat de scheidingsmethoden geen voldoende resultaten opleveren, maar dat men, om opheldering omtrent de constitutie te

erlangen, gebruik moet maken van oxydatie- en substitutiemethoden

3e. Dat het zuurstofbevattend gedeelte dezer hars niet als een zuur beschouwd moet worden, maar als eene phenol*achtige* stof, waarin slechts twee atomen zuurstof op dezelfde wijze als in de phenolen gebonden, voorkomen; want, indien de drie atomen zuurstof alle als hydroxyl voorhanden waren, dan zouden naar alle waarschijnlijkheid ook verbindingen met drie atomen metaal ontstaan zijn. Het schijnt, dat een gedeelte der zuurstof op eene andere wijze gebonden is of in eenen anderen toestand verkeert; wellicht staat dit in verband met de eigenschap der hars om bij wrijving electrisch te worden, welke eigenschap bij voortgezette oxydatie verloren gaat. Denkt men zich hierbij nog: *a*) de eigenschap, die aan sommige aldehyden en koolwaterstoffen (met name aan de terpentijnolie) toegeschreven wordt, van de zuurstof der lucht in ozon te kunnen omzetten, waarmede zij zich dan later verbinden: *b*) de opgave van Schönbein, dat de dammarhars ozon bevat; *c*) de eigenschap der electrische vonk om de zuurstof der lucht in ozon te veranderen, dan is men licht geneigd zich hiertusschen eenige betrekking voor te stellen. Ik waag het echter niet mij zóóver op het gebied der speculatie te begeven, vooral daar de geheele ozontheorie nog zoo wankelend is.

4e. Dat het zuurstofbevattend gedeelte der dammarhars niet beschouwd moet worden als een direct oxydatieproduct van een terpeen, maar wel als met een terpeen in verband staande, en dat ook deze stof eene plaats inneemt tusschen de vetreeks en de aromatische reeks.

Daar het mij gebleken was, dat zoowel het zuurstofbevattend gedeelte der hars zelf, als de daaruit verkregen verbindingen, zes atomen koolstof of een veelvoud hiervan bevatten, werd oogenschijnlijk het verband tusschen dit en het steeds voorkomende terpeen opgeheven; bij eenig nadenken evenwel en door de onderlinge vergelijking van de verkregen empirische formules, kwam ik tot de door mij (zie Hoofdst. III) voorgestelde formule voor terpeen en nu was het verband veel schooner hersteld.

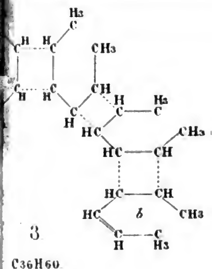
In het voorbijgaan wil ik er hier op wijzen, dat men bij de

constructie eener formule wel degelijk zal moeten letten op den vorm, dien het molecuul verkrijgt door de onderlinge rangschikking der atomen, daar, zooals men ligtelijk uit de in Hoofdst. III voorgestelde formule voor de kamfer kan zien, deze in het nauwste verband staat met de chemische eigenschappen; immers, indien wij deze formule in een rechtlijnigen kettingvorm schrijven, dan is het moeielijk in te zien, waarom juist de verst van elkander verwijderde koolstofatomen door zuurstof aan elkander verbonden zouden worden, terwijl dit volgens den voorgestelden vorm der formule zeer natuurlijk is.

Eenige aanwijzing voor het verband tusschen de beide hoofdbestanddeelen der hars en derhalve voor de constructie der formules, vond ik hierin, dat, zoowel bij de verbindingen, die van $C_6 H_{10}$, als bij die, welke van $C_{10} H_{16}$ kunnen afgeleid worden, steeds vier affiniteitseenheden in werking waren getreden, bij de verschillende behandelingen, die ik ze deed ondergaan; hieruit vermoedde ik eene gelijke inwerking aan twee overeenkomstige uiteinden der moleculen. Daar ik verder geen verbindingen met zeven of acht atomen koolstof verkregen had, meende ik hieruit te mogen opmaken, dat bij de oxydatie eene scheiding der tot polymeren aan elkander gehechte moleculen had plaats gegrepen; zooals uit de volgende formules zal blijken. Wanneer wij toch op de hierbij gevoegde plaat fig. 1 beschouwen, die de open benzolkern voorstelt, waarvan deze verbindingen afkomstig zijn, en daarvan, op de vroeger beschrevene wijze (Hoofdst. III), polymeren vormen, dan is het eerste polymeer $C_{12} H_{20}$ fig. 2, en op deze wijze voortgaande met zes moleculen aan elkander te hechten, onder wederkeerige opheffing der dubbele bindingen tusschen de koolstofatomen, zouden wij fig. 3, $C_{36} H_{60}$ verkrijgen, waarin alleen de beide uiterste moleculen ieder ééne dubbele binding behouden. Vooronderstellen wij nu, dat twee zuurstofatomen met waterstof tot hydroxyl verbonden zijn, evenals in de phenolen, en dat het derde zuurstofatoom b.v: met twee koolstofatomen tegelijk in verbinding staat, dan zullen wij fig. 4, waarin alleen de beide uiterste moleculen zijn voorgesteld, verkrijgen. Dat eene vorming van polyatomige phenolen

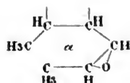
mogelijk is, valt dadelijk in 't oog; in elke groep C H toch kan H door O H worden vervangen, zonder dat dit in de onderlinge binding der koolstofatomen eenige verandering te weeg brengt; wellicht is dit de uitwerking van de alkoholische kaliloog en in 't algemeen van de zuurstof der lucht. Worden evenwel bij de oxydatie zuren gevormd, zonder verlies van waterstof, dan zal men een zekere grens niet kunnen overschrijden, zonder dat het polymeer tot de oorspronkelijke moleculen uiteenvalt. Wanneer n.l. in één of in de beide uiterste open benzolkernen die groep $CH_3$, welke in verband staat met een koolstofatoom, dat door twee affiniteitseenheden met een ander koolstofatoom is verbonden, verandert in CO. O H en de beide H atomen zich bij de beide groepen C. O H voegen, waardoor de dubbele binding tusschen deze wordt opgeheven, dan zullen, wanneer ook de tweede groep $CH_3$ van deze zelfde open benzolkern in CO. O H verandert, de beide vrij wordende H atomen zich aan de twee groepen C H voegen en hierdoor het verband met de overige moleculen opgeheven worden; het hierbij afgescheiden product zal dan de formule fig. 5, $C_6 H_{10} O_6$ aannemen. De overige verbindingen kunnen door overeenkomstige formulen worden voorgesteld, $C_{12} H_{20} O_8$ zal b.v. de formule fig. 6 verkrijgen; wordt ook hier de oxydatie voortgezet, dan zullen weder twee moleculen fig. 5 ontstaan; door splitsing van de stof, in fig. 5 voorgesteld, kan verder propionzuur fig. 7 ontstaan, terwijl, — dit zij hier in 't voorbijgaan opgemerkt — het verband tusschen de hars en het barnsteenzuur, dat men zich door voortgezette oxydatie uit fig. 5 ontstaan kan denken, uit fig. 8 blijkt.

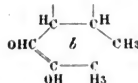
De sulphoverbinding is, zooals de formule fig. 9 aanduidt, het product van verschillende werkingen; 1e wateronttrekking en daardoor 2e vorming van polymeren, en 3e verbinding met sulfuryl. Door onttrekking toch van H. OH krijgt ieder molecuul $C_{36} H_{60} O_3$ (fig. 4.) twee vrije affiniteitseenheden, die verzadigd moeten worden; dit nu geschiedt òf als twee, òf als drie moleculen zich vereenigen; dit laatste kan op tweeërlei wijze plaats hebben, nl. òf zóó, dat ieder molecuul met de beide anderen in



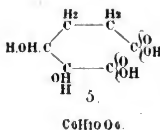
3

$C_{36}H_{60}$





4. De beide uiteinden van $C_{36}H_{60}O_3$.

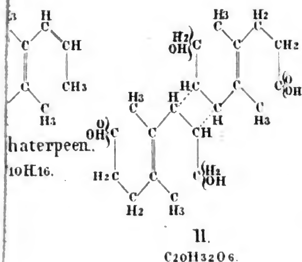


5.

$C_6H_{10}O_6$.

6.

$C_{12}H_{20}O_8$.

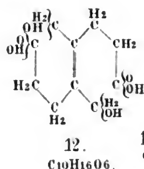


haterpeen.

$…_{10}H_{16}$.

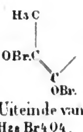
11.

$C_{20}H_{32}O_6$.

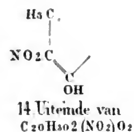


12.

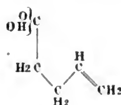
$C_{10}H_{16}O_6$.

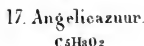


13. Uiteinde van $C_{20}H_{28}Br_4O_4$.



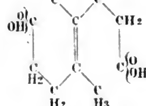
14. Uiteinde van $C_{20}H_{30}2(NO_2)O_2$





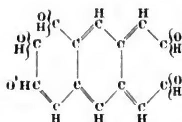
17. Angelicazuur.

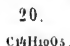
$C_5H_8O_2$.



18. Kamferzuur.

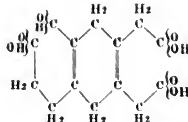
$C_{10}H_{16}O_4$.

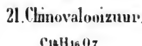




20.

$C_{14}H_{10}O_5$.





21. Chinovalooizuur.

$C_{14}H_{16}O_7$.

P. J. Mulder lith. Leiden

verbinding staat, waardoor zij samen een geheel vormen, òf *één* molecuul zal aan de beide andere verbonden zijn en deze de hun overblijvende affiniteitseenheden met sulfuryl verzadigen; dit laatste heeft blijkens de formule hier plaats gehad. De vorming van het sulfuryl vindt eene voldoende verklaring in de oxydeerende werking van het zwavelzuur op de hars, die, zoo als uit de ontwikkeling van zwaveligzuur blijkt, tegelijkertijd plaats heeft.

Gaan wij nu nog even de verkregen verbindingen na, die van de open naphtalinkern kunnen afgeleid worden. Deze zijn in het tabellarisch overzicht gedeeltelijk als van $C_{20}\,H_{32}$ afkomende beschouwd, en dit zullen wij ook hier doen, omdat dan de overeenkomst in eigenschappen met de naphtalin en benzol duidelijker uitkomt.

Vormen wij dus van $C_{10}\,H_{16}$, fig. 10 een polymeer, op dezelfde wijze als hierboven voor $C_6\,H_{10}$ is aangegeven, dan worden weder twee dubbele bindingen opgeheven, terwijl er twee blijven bestaan. Wanneer nu ook dit lichaam *zóó* geoxydeerd wordt, dat er geen verlies van waterstof plaats heeft, dan kan b.v. voor $C_{20}\,H_{32}\,O_6$ de formule fig. 11 ontstaan, die te kennen geeft, dat het een tetrahydrisch, tweebasisch zuur is. Gaat de oxydatie op dezelfde wijze voort, dan blijkt het, dat ook hier het polymeer zich eindelijk in twee enkelvoudige moleculen moet splitsen, waardoor dan $C_{10}\,H_{16}\,O_6$, fig. 12 en niet $C_{20}\,H_{32}\,O_{12}$ wordt verkregen, en juist dit is de reden, waarom ik deze formule niet op $C_{20}\,H_{32}$ berekend heb opgegeven.

Om de inwerking van chloor en bromium, waarbij niet alleen substitutie van waterstof, maar tevens opname van zuurstof heeft plaats gehad en toch indifferente verbindingen gevormd zijn, te verklaren, dient fig. 13, waarin het eene uiteinde van $C_{20}\,H_{28}\,Br_4\,O_4$. is voorgesteld.

Fig. 14 geeft het eene uiteinde van $C_{20}\,H_{30}\,2\,(NO_2)\,O_2$. Het voorkomen van twee groepen hydroxyl verklaart dan het vormen van metaalverbindingen; daar er echter eenige metaalverbindingen met hooger metaalgehalte verkregen werden, zou men kunnen besluiten, dat deze stof meer hydroxyl bevat, en dan zou de stikstof hierin niet als $NO_2$ maar als $NO$ moeten voorkomen; dit laatste blijft

eene onopgeloste vraag (zie bl. 116) Het verdient opmerking, dat er hier slechts twee waterstofatomen door $NO_2$ gesubstitueerd worden; wellicht staat dit in verband met het aantal dubbele bindingen; wij treffen hier n.l. twee dubbele bindingen en twee groepen $NO_2$ aan, terwijl bij de gesloten benzolkern drie dubbele bindingen en drie groepen $NO_2$ voorkomen.

Deze nitroverbinding, die wellicht ook uit andere terpenen verkregen zal kunnen worden, vult eene bestaande leemte aan, daar nitroverbindingen van terpenen, volgens Butlerow, tot nog toe onbekend waren.

Ten slotte nog eenige opmerkingen, of liever alleen vermoedens en wenken, om ook anderen tot een onderzoek in deze richting op te wekken. Wanneer men nagaat, dat de hier behandelde stoffen af te leiden zijn, deels van een open benzolkern, deels van een open naphtalinkern, dan ligt het vermoeden voor de hand, dat er ook zelfstandigheden zullen zijn, die evenzoo van een open anthraceenkern afgeleid kunnen worden; de formule voor deze laatste zal evenwel eenig onderscheid opleveren met de beide vorigen, daar slechts de beide uiterste kernen geopend kunnen worden, zooals fig. 15 aangeeft, tenzij men van de open benzolkern, door condensatie van drie moleculen, onder verlies van $4CH_2$, eene formule construeerde, even als de anthraceenformule uit de gesloten benzolkern geconstrueerd wordt; deze zou dan fig. 16 kunnen voorstellen, zoodat dan de volgende reeks van koolwaterstoffen zou ontstaan: $C_6H_{10}$, $C_{10}H_{16}$, $C_{14}H_{22}$, terwijl in het eerste geval de laatste term $C_{14}H_{18}$ is.

Evenals men nu spreekt van benzo- naphta- en anthrachinon, zouden wij deze verbindingen kunnen noemen *benzo- naphta-* en *anthraterpeen*, in verband met de gesloten kernen benzol, napthalin en anthraceen, waarvan zij afgeleid kunnen worden.

Wellicht, als het hier aangetoonde verband tusschen de terpenen en de koolwaterstoffen, die de tegenwoordig meest geliefde kleurstoffen leveren: benzol, napthalin, anthraceen, zich bevestigt, dat door chemici, die zich meer op technisch gebied bewegen dan ik, eene doelmatige methode zal gevonden kunnen worden, om de zelfstandigheden uit de opene reeksen in die van de geslotene

om te zetten en zóó eene nieuwe bron voor de bereiding dier producten te openen. Misschien zou eene verhitting in gesloten toestellen met water onttrekkende of met desoxydeerende middelen wel voldoende zijn. Van veel belang zou het zijn een algemeen reactief te hebben, om de lichamen, die van de open reeksen afstammen, naast die, welke van de geslotene afgeleid worden, te kunnen herkennen; hiervoor zou wellicht de violette verkleuring met chloorwaterstof, die ik bij vele zoogenaamde aetherische oliën en terpeenharsen aantrof, in aanmerking kunnen komen; evenals de verkleuring met ijzerzouten b. v. gebruikt wordt ter herkenning van de phenylrest. De eigenschap van met pikrinzuur kristallijne verbindingen te geven, welke aan vele hoog gecondenseerde koolwaterstoffen toekomt en tot hunne afzondering en zuivering gebruikt wordt, trof ik bij de terpenen niet aan.

Eindelijk wil ik nog aantoonen, hoe vele meer of minder bekende zelfstandigheden, volgens de empirische formules met deze drie terpenen in verband zouden kunnen staan, en hunne constitutie wellicht door deze constructieformules zou kunnen verklaard worden. De bittere smaak van de oxydatieproducten der harsen, die ik onderzocht, bracht er mij toe de voor vele zoogenaamde bitterstoffen opgegeven empirische formules te vergelijken met mijne constructieformules en het bleek mij, dat velen hieruit afgeleid konden worden. Hunne eigenschappen zijn evenwel veel te weinig bekend om hier voor als nog een oordeel over te vellen; het zoude echter wel van belang zijn te onderzoeken, of de gevolgtrekkingen, die men omtrent hunne eigenschappen uit deze formules zou kunnen trekken, bewaarheid worden. Zoo zouden b.v. in verband kunnen staan

met *benzoterpeen:*

$C_6 H_{10} O_4$ adipinzuur,

$C_6 H_{10} O_5$ adipoappelzuur,

$C_6 H_{10} O_6$ adipowijnsteenzuur, lactonzuur (fig. 5),

$C_6 H_{10} O_8$ slijmzuur,

$C_{12} H_{14} O_5$ (?) pikrotoxin ($C_{10} H_{12} O_4$),

$C_{12} H_{20} O$ eucalyptol,

$C_{18} H_{30} O$ sicocerylalkohol,

$C_{24} H_{38} O_4$ chinovazuur enz.

met *naphtaterpeen:*

$C_5\ H_8\ O_2$ angelicazuur fig. 17,
$C_5\ H_8\ O_4$ pyrowijnsteenzuur,
$C_5\ H_8\ O_6$ homowijnsteenzuur,
$C_{10}\ H_{18}\ O_2$ campholzuur,
$C_{10}\ H_{18}\ O_4$ ipomaeazuur,
$C_{10}\ H_{16}\ O_4$ kamferzuur fig. 18,
$C_{10}\ H_{16}\ O$ ericinol,
$C_{10}\ H_{18}\ O_2$ wurmkruitolie,
$C_{10}\ H_{20}\ O$ menthol,
$C_{10}\ H_{12}\ O_3$ quassiin,
$C_{10}\ H_{12}\ O_4$ cocculin,
$C_{10}\ H_{14}\ O_6$ agoniadin,
$C_{15}\ H_{18}\ O_3$ santonin,
$C_{20}\ H_{24}\ O_8$ xanthoxylin,
$C_{20}\ H_{26}\ O_5$ asaron,
$C_{20}\ H_{28}\ O_4$ absynthiin,
$C_{20}\ H_{28}\ O_5$ elaterin,
$C_{20}\ H_{30}\ O$ galbanumolie (blauwe),
$C_{20}\ H_{30}\ O_4$ arnicin,
$C_{20}\ H_{34}\ O_2$ urson,
$C_{20}\ H_{34}\ O_3$ asclepion enz.

met *anthraterpeen:*

$C_{14}\ H_{10}\ O_5$ morindon, gentianin, antiarin, fig. 19 en fig. 20,
$C_{14}\ H_{15}\ O_7$ (?) morindin,
$C_{14}\ H_{16}\ O_5$ physalin,
$C_{14}\ H_{16}\ O_7$ chinovalooizuur fig. 21,
$C_{14}\ H_{16}\ O_8$ pinitannzuur,
$C_{14}\ H_{18}\ O_5$ olivil enz.

Al deze formules zijn uit de opgegeven constructieformules voor de drie terpenen af te leiden; voor enkelen heb ik dit, om tot voorbeeld te dienen, gedaan, hoewel ik niet beweer, dat hunne constructie werkelijk zóó is. Zij, die er belang in stellen zullen dit gemakkelijk kunnen voortzetten. Hoe isomerieën verklaard zouden kunnen worden, blijkt uit fig. 19 en 20, waar b v., zonder de empirische formule te veranderen, O' als in de zuren of als in

de phenolen gebonden, kan voorkomen, en dan nog wel op verschillende plaatsen in het molecuul.

Eenige aanmerkingen meen ik hier nog te moeten bijvoegen.

Bij de aanhaling van geschriften van anderen, heb ik zooveel mogelijk hunne eigene bewoordingen gebruikt, ten einde hun geene vreemde gedachten onder te schuiven.

Bij de vermelding mijner proeven, heb ik gebruik gemaakt van de nieuwere atoomgewichten. O = 16 H = 32 C = 12 Ba = 137 Pb = 207 enz.

Onder alkohol heb ik steeds zoogenaamde absolute alkohol verstaan.

Verder had ik nog kunnen vermelden, dat ik herhaalde malen getracht heb door sublimatie de verkregen producten te zuiveren maar dat dit nimmer is gelukt, evenmin als de droge distillatie, die steeds met ontleding gepaard ging.

Nog zijn achterwege gebleven proeven, waarbij ik getracht heb het glucosid te vormen uit de hars, maar die mislukt zijn. enz.

Ik heb dit alles weggelaten, teneinde dit geschrift, dat reeds eene grootere uitbreiding had verkregen, dan ik gewenscht had, nog niet meer in omvang te doen toenemen.

Ofschoon ik de door mij gestelde vragen (zie voorrede) niet zóó algemeen heb kunnen oplossen, als ik wel gewenscht had en er uit dit onderwerp nog vele nieuwe vragen, wier oplossing van veel belang is, zijn voortgekomen, heb ik toch gemeend, na de vermelding der aanvankelijk verkregen resultaten, die, zoo ik hoop, althans eenig licht omtrent dit onderwerp zullen verspreid hebben, mijn proefschrift te mogen besluiten.

---

# ERRATA.

---

| | | |
|---|---|---|
| Bl. 91 *staat* | $C_{36} H_{59} KO_3$ | |
| | berekend. | gevonden. |
| | 7,163 K | 7,036 |
| *moet zijn* | 6,766 K | 7,036. |

# STELLINGEN.

# STELLINGEN.

---

I.

Chemische verschijnselen zijn bewegingsverschijnselen.

II.

Alle chemische lichamen zijn polymeren, of isomeren van polymeren eener zelfde grondstof.

III.

Het aantal affiniteitseenheden, dat bij een lichaam in werking kan treden, hangt zeer waarschijnlijk af van den vorm der atomen.

IV.

Het aannemen van onverzadigde verbindingen verdient afkeuring.

V.

De vorming van dubbelzouten, haloïdoverbindingen en verbindingen met kristalwater is niet te verklaren, zoolang men alleen affiniteit tusschen atomen aanneemt.

VI.

De uitkomsten door Dr. van de Wall, bij zijne proeven omtrent dialyse van zure zouten verkregen, pleiten eer vóór dan tegen de nieuwere opvatting van hunne constitutie.

VII.

Het verschil, dat in een chemisch opzicht bestaat, tusschen de beide modificatieën van het kwikoxyd, kan niet voldoende verklaard worden door hun verschillenden physischen toestand.

VIII.

Ten onrechte is beweerd, dat het optreden van bruine dampen, bij de behandeling van pikrinzuur met salpeterzuur, een bewijs zou zijn, dat het de binitroverbinding bevat, of dat het maximum bij de bereiding niet is verkregen.

IX.

Ten onrechte besluiten Bleekrode en Field uit het toenemen in zilvergehalte van het koperbeslag der schepen, door verblijf in zeewater, dat er zilver in het zeewater aanwezig is.

X.

De berekening van het Chloor (Bromium en Jodium) gehalte van organische verbindingen, zooals Naquet in zijn leerboek opgeeft, kan geen goede uitkomsten geven.

XI.

Er is evenmin voor de opsporing, als voor de quantitatieve bepaling van suiker, eene goede methode.

XII.

Het woord *scheikunde* te gebruiken in plaats van *chemie* is af te keuren.

XIII.

De bestaande tabellen voor de oplosbaarheid der lichamen hebben weinig waarde.

XIV.

Reacties hebben weinig waarde, zoolang men de daarbij gevormd wordende stoffen niet kent.

XV.

Het is beter de omstandigheden na te gaan, waaronder eenige duidelijke reacties op alkaloiden niet optreden, dan het aantal hunner herkenningsmiddelen zoo buitengewoon te vergrooten.

XVI.

Het Noorderlicht is niet hetzelfde verschijnsel als het electrische licht in de Geisslersche buizen.

XVII.

Het is nog niet uitgemaakt, waaraan de zoogenaamde *corona* bij zonsverduistering moet worden toegeschreven.

XVIII.

Het feit, dat zuiver water beneden $0^0$ C. vloeibaar blijven kan, is nog *niet* voldoende verklaard.

XIX.

Voor vele stoffen b.v. voor die, welke zich als de terpenen gedragen, mag men, uit de uitkomsten der dampdichtheidsbepaling niet tot de chemische formule besluiten.

XX.

Natuurlijke harsen ontstaan niet door oxydatie van terpenen.

XXI.

De chemische processen, die in de plant plaats hebben, bestaan hoofdzakelijk in splitsing en combinatie.

XXII.

De meesten der in de leerboeken opgegeven mikrochemische reacties zijn voor botanisch-physiologische onderzoekingen ongeschikt.

XXIII.

De reduceerende werking, die volkomen gave wortels op eene kaliumpermanganaatoplossing uitoefenen, bewijst *volstrekt niet*, dat hunne celwanden met een zuur vocht doortrokken zijn.

XXIV.

Niettegenstaande de vele hiervoor bestaande hypothesen, is de oorsprong van het vrije boriumzuur in de natuur nog niet geheel opgehelderd.

XXV.

Kennis der kristallographie is voor den chemicus een bepaald vereischte.

XXVI.

Het is waarschijnlijker, dat het aantal protisten 't welk Haeckel opgeeft, door de ontogenetische onderzoekingen zal afnemen, dan dat het zich zal uitbreiden.

XXVII.

De kennis der wiskunde, die van den chemicus gevorderd wordt, is te gering.





